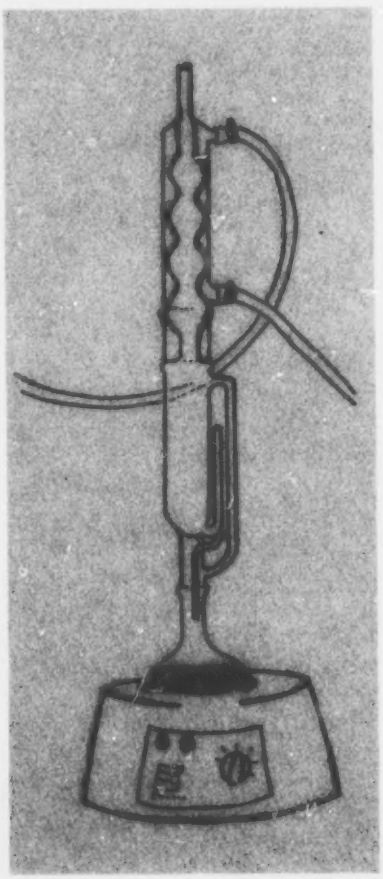
Environmental Protection Series



A Method for the Analysis of Polychlorinated Dibenzo-*para*-Dioxins (PCDDs), Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Samples from the Incineration of PCB Waste

Reference Method 1/RM/3 (revised)
May 1990

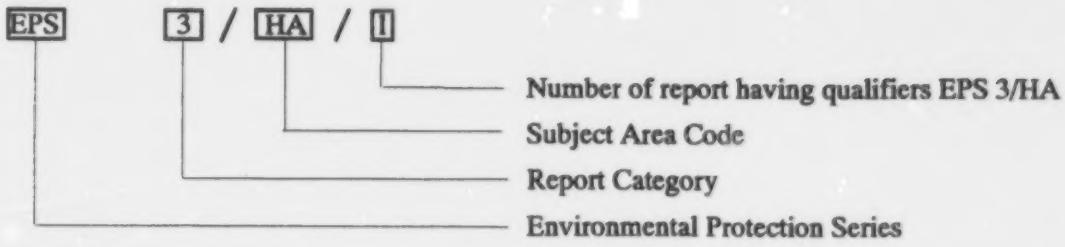
Canada

Environment Canada | Environnement Canada

PRINTED IN CANADA

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERIES

Sample Number:



Categories

1 Regulations/Guidelines/Codes of Practice
2 Problem Assessments, and Control Options
3 Research and Technology Development
4 Literature Reviews
5 Surveys
6 Social, Economic and Environmental Impact Assessments
7 Surveillance
8 Policy Proposals & Statements
9 Manuals

Subject Areas

AG Agriculture
AN Anaerobic Technology
AP Airborne Pollutants
AT Aquatic Toxicity
CC Commercial Chemicals
CE Consumers and the Environment
CI Chemical Industries
FA Federal Activities
FP Food Processing
HA Hazardous Wastes
IC Inorganic Chemicals
MA Marine Pollution
MM Mining and Ore Processing
NR Northern and Rural Regions
PF Paper and Fibres
PG Power Generation
PN Petroleum and Natural Gas
RA Refrigeration and Air Conditioning
RM Reference Methods
SF Surface Finishing
SP Oil and Chemical Spills
SRM Standard Reference Methods
TS Transportation Systems
TX Textiles
UP Urban Pollution
WP Wood Protection/Preservation

New subject areas and codes are introduced as they become necessary. A list of EPS reports may be obtained from Environmental Protection Publications, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0H3

This publication is printed on paper containing recovered waste.

A METHOD FOR THE ANALYSIS OF POLYCHLORINATED DIBENZO-*para*-DIOXINS (PCDDs), POLYCHLORINATED DIBENZOFURANS (PCDFs) AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) IN SAMPLES FROM THE INCINERATION OF PCB WASTE

by

Chemistry Division
River Road Environmental Technology Centre
Conservation & Protection
Environment Canada

Reference Method EPS 1/RM/3 (revised)
May 1990

Canadian Cataloguing in Publication Data

Main entry under title:

A method for the analysis of polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in samples from the incineration of PCB waste

Rev. ed.
(Report ; EPS 1/RM/3 (rev.))
Text in English and French with French text on inverted pages.
Title on added t.p.: Méthode d'analyse des polychlorodibenzoparadioxines (PCDD), des polychlorodibenzofuranes (PCDF) et des polychlorobiphényles (PCB) dans les échantillons de résidus de combustion d'incinérateurs de PCB.
Includes bibliographical references.
ISBN 0-662-57519-9
DSS cat. no. En49-24/1-3-1990

1. Hazardous wastes -- Canada -- Incineration.
2. Polychlorinated biphenyls -- Analysis.
I. Canada. River Road Environmental Technology Centre. Chemistry Division. II. Canada. Environment Canada. III. Series: Report (Canada. Environment Canada) ; EPS 1/RM/3 (rev.).

TD897.8.C32M47 1990 363.72'8 C90-098648-4E

© Minister of Supply and Services Canada 1990
Catalogue No. En 49-24/1-3-1990
ISBN 0-662-57519-9
BEAUREGARD PRINTERS LIMITED

Inquiries pertaining to the use of this analytical method should be directed to:

Chemistry Division
Technology Development Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
River Road Environmental Technology Centre
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Additional copies of this document can be obtained from:

Technology Transfer and Training Division
Technology Development Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Ce rapport est aussi disponible en français.

FOREWORD

The analytical methodology described here is used to determine the concentration of polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) in feedstock process and stack emission samples collected from PCB waste incineration. Analytical data will be used to assess the destruction efficiency of the unit as well as emission levels. The method detection limit, depending on sample matrices, can be as low as 80-240 pg/sample for PCDD/PCDF congeners and 5-10 ng/sample for PCB congeners.

Procedures for sample extraction and cleanup, chromatographic separation, confirmation, and quantitation of tri- through decachlorobiphenyl and tetra- through octachlorinated dibenzodioxins/chlorinated dibenzofurans including the specific congeners 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*para*-dioxin (2,3,7,8-TCDD) and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (2,3,7,8-TCDF) are described in detail.

Procedures for collection of representative samples are described in other reports, such as: "Measurement of Releases of Semi-Volatile Organic Compounds from Stationary Sources" which provides detailed methodology for the collection of source emission (stack) samples(1).

Application of this analytical methodology for compliance testing requires strict adherence to the method in all respects. Deviation from the method may invalidate the test results. Any changes in equipment, reagents, materials, procedures, or calculations from those specified in the analytical methodology must be approved in writing by Environment Canada prior to testing. If deviations are made without prior approval, the validities of the tests shall be determined by Environment Canada on a case-by-case basis.

NOTE: Mention of trade names or commercial products does not constitute endorsement for use by Environment Canada.

TABLE OF CONTENTS

		Page
FOREWORD		v
LIST OF FIGURES		viii
LIST OF TABLES		viii
1	SUMMARY	1
2	INTERFERENCES	2
3	PERSONNEL SAFETY	3
4	APPARATUS AND REAGENTS	4
4.1	Equipment and Supplies	4
4.2	Glassware	4
4.3	Reagents	5
5	PREPARATION, EXTRACTION AND CLEANUP PROCEDURES	6
5.1	Materials Preparation	6
5.2	Sample Extraction	12
5.2.1	Solids	12
5.2.2	Liquids	14
5.3	Sample Cleanup	15
5.3.1	Waste Oils	18
6	GAS CHROMATOGRAPH/MASS SPECTROMETER ANALYSIS	19
6.1	Instrumentation and Parameters for Analysis	19
6.2	Windows for Selected Ion Monitoring Mode Analysis	20
6.3	Criteria for Target Analyte Identification	20
6.4	Gas Chromatograph/Mass Spectrometer Calibration	22
6.5	Quantitation of Sample Results	23
6.5.1	External Standard Method	23
6.5.2	Internal Standard Method	27
6.6	Isomer-Specific Analysis	29
6.7	Detection Limit	30
7	DATA REPORTING	31
8	QUALITY ASSURANCE	34
REFERENCES		36

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1	EXTRACTION SCHEMATIC FOR FRONT-HALF (FH) TRAIN AND PROCESS SAMPLES	7
2	EXTRACTION SCHEMATIC FOR BACK-HALF (BH) TRAIN SAMPLES	8
3	CLEANUP AND ANALYSIS SCHEMATIC FOR PCDDs/PCDFs AND PCBs	9
4	ALUMINA CONDITIONING COLUMN	11
5	CLEANUP COLUMNS	16

LIST OF TABLES

Table		Page
1	CONSTITUENTS OF PCDD/PCDF SURROGATE SOLUTION	12
2	CONSTITUENTS OF PCB SURROGATE SOLUTION	12
3	GAS CHROMATOGRAPH/MASS SPECTOMETER OPERATING PARAMETERS	19
4	SELECTED ION MASSES FOR PCDD/PCDF ANALYSIS	21
5	SELECTED ION MASSES FOR PCB ANALYSIS	21
6	ELUTION ORDER OF PCDD/PCDF WINDOW DEFINING MIXTURE ON A 60-m DB-5 COLUMN	22
7	ELUTION ORDER OF PCB WINDOW DEFINING MIXTURE ON A 30-m DB-5 COLUMN	22
8	CONSTITUENTS OF PCDD/PCDF CALIBRATION STANDARDS	24
9	CONSTITUENTS OF PCB CALIBRATION STANDARDS	25
10	EXAMPLE OF PCDD/PCDF REPORT	32
11	EXAMPLE OF PCB REPORT	33

1 SUMMARY

All solid samples are soxhlet extracted with benzene for 20 hours. Particulate samples including train filters and ashes are treated with 3 M HCl solution, filtered, and air-dried prior to extraction. The air-dried adsorbent resin (Amberlite XAD-2) requires no chemical pre-treatment. Aqueous (condensate trap, quench tank) and ethylene glycol (impinger) components are extracted with dichloromethane in separatory funnels. Each sample is internally-spiked with a surrogate standard mixture of isotopically-labelled PCDD/PCDF and PCB isomers before extraction.

Concentrated raw extracts are passed through a series of two columns which remove, by reaction and selective adsorption, the bulk of the organic matrix co-extracted with target compounds and separate PCBs from the dioxin fraction. The dioxin fraction is concentrated to a small, known volume, and screened for PCDD/PCDF content by automated capillary column gas chromatography with electron capture detection (GC/EC).

Qualitative/quantitative analysis for PCDD/PCDFs and PCBs is performed with a gas chromatograph/quadrupole mass spectrometer/computerized data system (GC/MS/DS). For each PCDD/PCDF and PCB congener group, three characteristic ions are selectively monitored. Analyte identification is confirmed when target ions are detected in the correct abundance ratio within established retention time windows. Quantitation, including surrogate recovery determination, is based on the use of either the internal or external standards quantitation method. An isotopically-labelled standard, added to sample extracts immediately prior to analysis, monitors the quality of instrument performance during analysis (when using external standards quantitation), or to serve as a recovery standard for the quantitation of surrogate recovery (when using internal standards quantitation).

2 INTERFERENCES

Interference from discrete artifact peaks and/or elevated baselines may result from the use of contaminated solvents, reagents, instrumentation, glassware, and other sample processing apparatus. Interferences from these sources can be eliminated by strictly adhering to the use of high quality solvents and reagents and by following good general laboratory practice. As one component of the Quality Assurance (QA) program, method blank samples are routinely processed in parallel with actual samples.

Despite a rigorous multi-step cleanup procedure, the potential for matrix interference exists with all samples, since it is generally not possible to isolate PCDD/PCDFs and PCBs from all organic co-extractants. Cleanup efficiency, and therefore the potential for matrix interference in GC/MS analysis, depends upon the profile of the sample matrix in terms of chemical composition and concentration. This profile will vary for each sample, and from source to source.

If target analytes cannot be quantified due to high background levels, the sample extract will have to be re-cleaned using alternative cleanup techniques.

3 PERSONNEL SAFETY

In view of the toxic properties of PCDD/PCDFs special precautions must be taken to minimize the risk of human exposure either through direct contact with contaminated materials or through inhalation of contaminated air.

All work related to the analysis of PCDD/PCDFs and PCBs, including the preparation, handling, and storage of all samples and standards, should be conducted within a specially designed laboratory. Such a facility should include the following design features:

- restricted access;
- a high rate of ventilation;
- all exhaust air ducts routed to a common, scrubbed outlet;
- negative pressure relative to surrounding areas;
- full operational capability on auxiliary power in the event of a commercial power failure;
- an independent back-up air supply system designed to operate whenever a shutdown of the building's common air supply system occurs;
- capacity to visually monitor ventilation system performance;
- distinctive audio and visual alarm systems to alert all building personnel to potentially hazardous conditions.

At all times, personnel within the lab must wear protective clothing consisting of safety glasses, disposable coveralls and foot coverings, and disposable latex gloves. Other personal protective devices such as face masks and cartridge or canister respirators may be required. Common laboratory safety equipment and facilities such as safety showers, first-aid kits, eye wash stations and fire extinguishers must be easily accessible. Laboratory policies covering areas such as the safe and secure handling and storage of PCDD/PCDFs and PCBs, housekeeping, spill containment and cleanup, and containment of solid and liquid waste must be established, communicated effectively to lab personnel, and adhered to strictly.

4 APPARATUS AND REAGENTS

4.1 Equipment and Supplies

Extraction Apparatus: Consisting of a 200- and/or 500-mL soxhlet body, condenser, 45 x 125 mm glass or cellulose thimble, 1000-mL boiling flask, and a variac-controlled heating mantle.

Evaporative Concentrator: Buchii R-110 rotary evaporator, or equivalent.

Analytical Balances: (1) Top-loading macro balance, capacity to 160 g, readability to 0.01 g, for weighing samples and reagents. (2) Semi-micro balance, capacity to 20 g, readability to 0.00001 g, for preparing stock solutions of calibration standards from pure crystals.

Automatic Pipets: Electronic digital pipets with capacities from 10 to 1000 mL.

Ovens: (1) Mechanical convection, 0.04 m^3 capacity, range to 225°C, for conditioning silica, reagent-coated silica, sodium sulphate, and glass wool. (2) Mechanical convection, 0.1 m^3 capacity, for drying glassware.

Tube Furnace: Lindberg or equivalent, for activating alumina at 350°C.

Pumps: Pressure/Vacuum with vacuum to 25 inches mercury (Hg) for rotary evaporation and suction filtration.

Filters: Whatman GF/C or equivalent, glass fibre, 11 cm diameter.

Buchner Funnel

Ultrasonic Bath

Weighing Paper

Forceps, Spatulas, Scoopulas

Gas Chromatograph: See Section 6.

GC/MS/DS: See Section 6.

4.2 Glassware

Separatory Funnels: 500, 1000, 2000 mL with Teflon stopcocks.

Beakers: Assorted volumes from 150 to 2000 mL.

Boiling Flasks: 250, 500, 1000 mL.

Erlenmeyer Flasks: 500 mL, glass-stoppered.

Filter Flasks: 500 mL, 1000 mL

Powder Funnels: 7 cm diameter.

Graduated Cylinders: 10, 50, 100, 250 mL.

Pasteur Pipets: 9-inch disposable.

Glass Column: Minimum 1 L capacity, Teflon stopcock, for solvent washing of silica, sodium sulphate and glass wool.

Cleanup Columns: acid/base, alumina.

Alumina Conditioning Column

Centrifuge Tubes: 15 mL, calibrated.

Measuring Pipets: 1.0- and 10.0-mL disposable.

Sample Extract Vials: 1 mL capacity, internally tapered, screw cap vials with Teflon-faced septa.

Vials: Assorted capacities from 1.5 to 40 mL, amber glass, screw cap with Teflon-faced septa.

4.3 Reagents

Standard solutions are prepared with certified pure chemicals. Native and isotopically-labelled dioxin/furan and PCB standards are available from Cambridge Isotope Laboratories, Woburn, Massachusetts, and Wellington Laboratories, Guelph, Ontario.

All solvents are distilled-in-glass. Required solvents include benzene, hexane, toluene, dichloromethane, iso-octane, and acetone.

Silica (Bio-Sil A, 100-200 mesh) and basic alumina (AG 10, 100-200 mesh) is available from Bio-Rad Laboratories, Richmond, California.

Prepurified grade nitrogen and an in-house supply of high purity deionized water (Millipore, Milli-Q system or equivalent) are required. All other reagents, including sulphuric acid, hydrochloric acid, sodium hydroxide, silver nitrate and sodium sulphate are American Chemical Society (ACS) reagent grade.

5 PREPARATION, EXTRACTION AND CLEANUP PROCEDURES

Figures 1, 2 and 3 are flow charts which summarize sample extraction and cleanup procedures. Detailed descriptions of the various procedures used are given in the following sections.

5.1 Materials Preparation

Glassware: All reusable glassware must be scrupulously cleaned as soon as possible after use. Glassware is sequentially rinsed with the last solvent used, followed by hexane and acetone. This is followed by washing with a hot detergent solution and sequential rinsing with hot tap water, deionized water, and three portions each of acetone, hexane, and dichloromethane. Glassware is either air-dried, or dried in an oven at a temperature less than 100°C.

Prior to the start of a project each piece of glassware including flasks, vials and rotary evaporators are rinsed with hexane and dichloromethane. The combined rinses are put through the cleanup procedure to yield one solvent sample which is analyzed for PCDD/PCDFs. If any amount is positively identified, all of the glassware must be recleaned. Before a project starts the soxhlet apparatus must also be proofed. (This is in addition to the routine blanking procedure). The soxhlet apparatus containing a cellulose thimble, condensers and flasks are blanked overnight in toluene. The entire apparatus is rinsed three times with toluene and the extract plus the toluene rinses are discarded. The proofing sample is generated by re-extracting the apparatus with fresh toluene. The extracts of all the soxhlets are then combined into one sample and analyzed by GC/MS to ensure there is no contamination from the extraction apparatus.

Amberlite XAD-2: The XAD* must be cleaned and proofed to be free of contamination prior to field sampling. Rinse XAD with three column volumes of deionized water. Place glass wool into the bottom of the pre-cleaned soxhlet body, add the XAD and cover with more glass wool. Extract XAD sequentially with methanol, dichloromethane and cyclohexane for 20 hours each. After the last extraction, rinse XAD (while still in the soxhlet) for five cycles with hexane. Spread the clean XAD onto a tray lined with pre-rinsed (methanol and hexane) aluminum foil to a depth not exceeding 0.5 cm. Air-dry in a fume hood for one half hour to remove excess solvent and then dry in a vacuum oven for three to four hours at 50°C. Transfer the clean, dry, XAD to a clean

---

* XAD is a patented trade name for the resin used in these procedures.

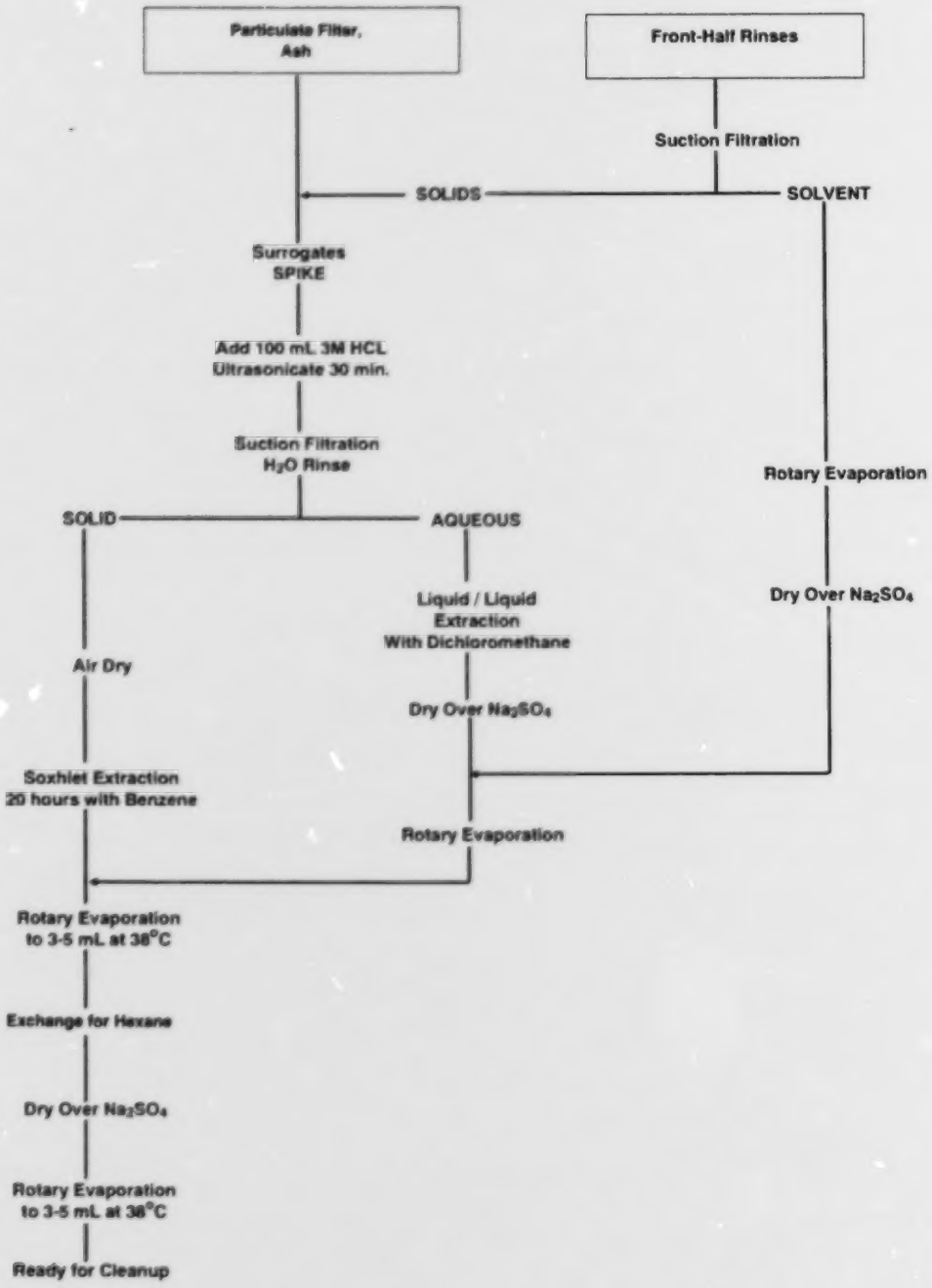


FIGURE 1 EXTRACTION SCHEMATIC FOR FRONT-HALF (FH) TRAIN AND PROCESS SAMPLES

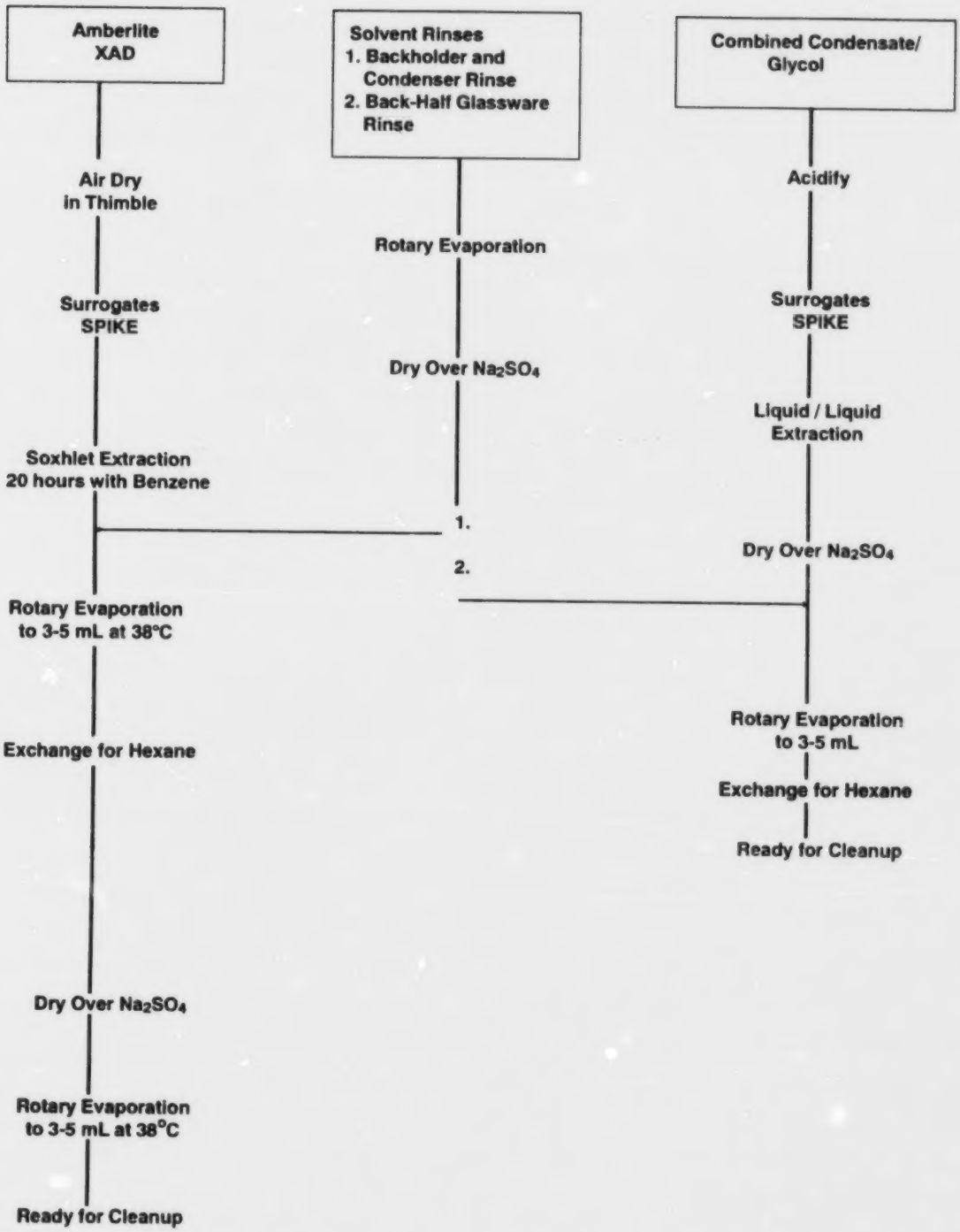


FIGURE 2 EXTRACTION SCHEMATIC FOR BACK-HALF (BH) TRAIN SAMPLES

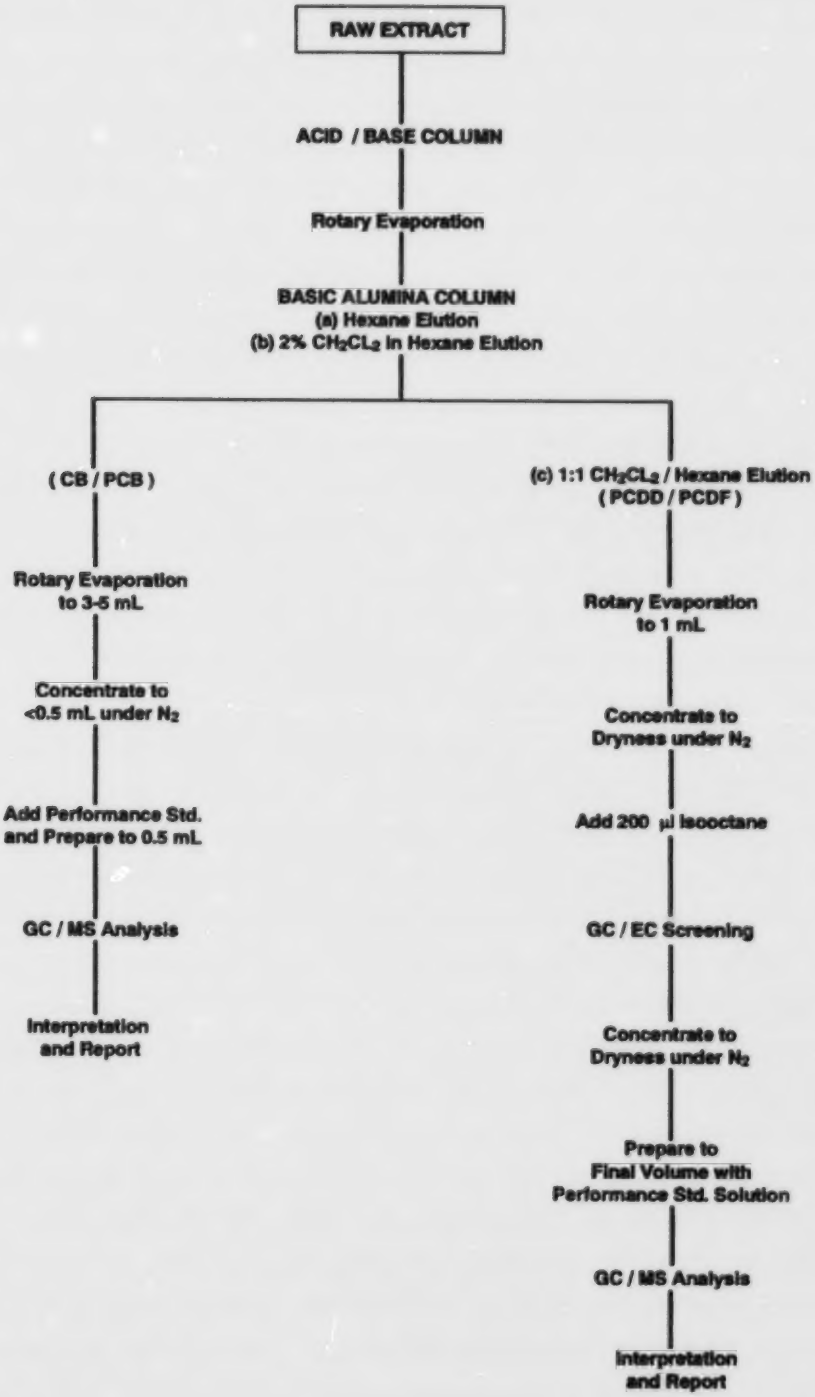

RAW EXTRACT
ACID / BASE COLUMN
Rotary Evaporation
BASIC ALUMINA COLUMN
(a) Hexane Elution
(b) 2% CH_2CL_2 in Hexane Elution
(CB / PCB)
(c) 1:1 CH_2CL_2 / Hexane Elution
(PCDD / PCDF)
Rotary Evaporation to 3-5 mL
Concentrate to <0.5 mL under N_2
Add Performance Std. and Prepare to 0.5 mL
GC / MS Analysis
Interpretation and Report
Rotary Evaporation to 1 mL
Concentrate to Dryness under N_2
Add 200 µl Isooctane
GC / EC Screening
Concentrate to Dryness under N_2
Prepare to Final Volume with Performance Std. Solution
GC / MS Analysis
Interpretation and Report

FIGURE 3 CLEANUP AND ANALYSIS SCHEMATIC FOR PCDDs/PCDFs AND PCBs

glass bottle; cap the bottle with a Teflon-lined lid and seal it with Teflon tape. Before sampling, an aliquot (~30g) of XAD is subjected to proofing analysis for target analytes with other train proofing samples.

Glass Wool: Glass wool is compressed into a large glass column (e.g., 1L capacity or larger) and washed sequentially with hexane and dichloromethane. The volume of solvent used for each wash should be twice the estimated volume of glass wool in the column. Loosely cover the mouth of the beaker with hexane and dichloromethane-rinsed aluminum foil, allow the glass wool to air-dry in a fume hood and then condition overnight at 225°C in a vented oven. Store in a large, wide-mouthed, glass-stoppered bottle.

Sodium Sulphate: Granular, anhydrous sodium sulphate is washed in the same column used for the glass wool preparation. Sequentially wash the sodium sulphate twice with hexane and twice with dichloromethane. The volume of solvent used for each wash should be twice the estimated volume of sodium sulphate in the column. Transfer to a large beaker, cover the mouth loosely with solvent-rinsed aluminum foil, and oven dry at 50°C for at least one hour before conditioning overnight at 225°C. Store in glass-stoppered bottles in a dessicator.

Silica: Approximately 350 g of Bio-Sil A (sufficient silica for 35 clean-up columns) is transferred to the glass column used for the glass wool and sodium sulphate preparation. Sequentially wash with hexane and dichloromethane as described above. Oven dry the silica at 50°C for a minimum of one hour in a foil-covered beaker, then condition at 225°C for at least four hours. Store the clean silica in a screw-capped glass bottle with a Teflon cap liner in a dessicator.

44% Sulphuric Acid (H_2SO_4) on Silica: Add 78.6 g of concentrated H_2SO_4 in a stepwise manner (5 mL at a time) to 100 g of silica (prepared as described above) in a 500 mL glass-stoppered Erlenmeyer flask. After each addition, shake the flask vigorously until no clumps are observed. Store in the stoppered flask. This amount of material is enough for 40 cleanup columns. Larger batches are not recommended. **(Caution: This material has all the properties of Concentrated H_2SO_4. Handle with care).**

33% 1 M Sodium Hydroxide (NaOH) on Silica: Add 24.6 g of a 1 M NaOH solution in a stepwise manner to 50 g of freshly-conditioned silica in a glass-stoppered Erlenmeyer flask. After each addition, shake the flask until no clumps are observed. Store in a screw-capped bottle with a Teflon cap liner.

10% Silver Nitrate ($AgNO_3$) on Silica: Dissolve 5.6 g of silver nitrate in 21.5 mL of deionized water. This solution is added in a stepwise fashion to 50 g of

freshly-conditioned silica in a glass-stoppered Erlenmeyer flask. Between additions, the flask is shaken until a uniformly-coated, free-flowing powder is produced. After the silver nitrate is added, allow the material to stand for approximately 30 minutes, cover the mouth of the flask with solvent-rinsed aluminum foil, and place in an oven at 30°C. Over a five-hour period, gradually raise the oven temperature to 180°C, and continue to condition overnight at this temperature. Cool to room temperature and immediately transfer to an amber glass, screw-capped bottle which has a Teflon cap liner. Minimize exposure of this material to light. Store in a desiccator until use.

Basic Alumina: Weigh two to three grams more alumina than is necessary (2.5 g/sample) for the number of samples to be batch-processed at one time. Add the alumina to the conditioning column (Figure 4) and wash sequentially with dichloromethane and hexane (two portions each). The volume of solvent used for each wash should be two to three times the estimated volume of alumina in the conditioning column. After draining, insert a glass wool plug into the column to immobilize the alumina. Drain as much solvent as possible from the wet alumina by suction on the valved end of the column, then place the column in the tube furnace. Connect the glass-jointed end of the column to a cylinder of prepurified nitrogen. With the furnace off, purge the alumina with nitrogen at 200-400 mL per minute for approximately 30 minutes. While maintaining the nitrogen purge, condition the alumina at 350°C for a minimum of two hours. **Conditioned alumina must be used immediately after removal from the tube furnace. Do not store for later use. (Caution: Hot Glass).**

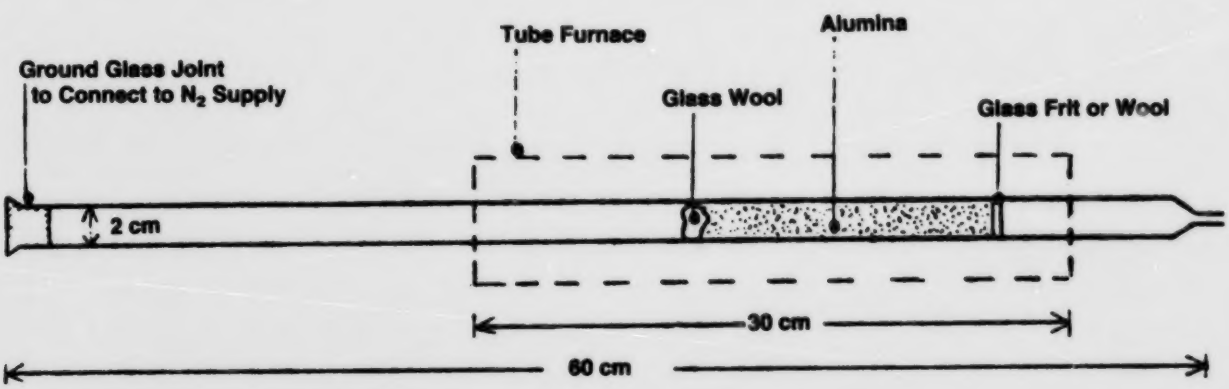


FIGURE 4 ALUMINA CONDITIONING COLUMN

5.2 Sample Extraction

5.2.1 Solids. Solid samples consist of the train filter and filtered particulates from the front-half rinse, the Amberlite XAD-2, material fed into the incinerator and any ash generated during the burn. The soxhlet extraction portion of the procedure is common to all solid samples.

Ashes and Feed (solid waste): Insert a cellulose thimble into the soxhlet body and blank the soxhlet apparatus overnight with toluene. Discard the toluene along with three toluene rinses of the entire apparatus.

Accurately weigh a representative 2-10 g portion of finely-divided sample (use mortar and pestle when necessary) into a 250 mL beaker. Spike the sample with a known amount of isotopically-labelled surrogate PCDD/PCDFs and PCBs (see Tables 1 and 2) and

TABLE 1 CONSTITUENTS OF PCDD/PCDF SURROGATE SOLUTION

Surrogate	Concentration (pg/μL)
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	20
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	20
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	20
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	40
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	40
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	60

TABLE 2 CONSTITUENTS OF PCB SURROGATE SOLUTION

Surrogate	Congener No.*	Concentration (pg/μL)
d_5-Trichlorobiphenyl (3,4,5)	38	400
$^{13}C_{12}$-Tetrachlorobiphenyl (3,3',5,5')	80	400
$^{13}C_{12}$-Pentachlorobiphenyl (2,2',4,5,5')	101	400
$^{13}C_{12}$-Hexachlorobiphenyl (2,2',4,4',5,5')	153	400
$^{13}C_{12}$Heptachlorobiphenyl (2,2',3,4,5,5',6)	185	400
$^{13}C_{12}$-Octachlorobiphenyl (2,2',3,3',5,5',6,6')	202	400

* Ballschmitter and Zell, Fresenius, Z., Anal. Chem. 302, 20-31 (1980)

allow to air-dry for 30 minutes. Add 100 mL of 3 M HCl to the beaker and subject the sample to ultrasonic agitation for 30 minutes, stirring occasionally with a glass rod.

Suction filter the sample through a Whatman GF/C glass fibre filter. Wash the beaker, then the filtered solids, with several portions of deionized water and continue suction until the filtrate flow stops completely. Transfer the filter to a petri dish. With a spatula, scrape any filtered sample remaining in the Buchner funnel into the petri dish. Allow the filtered solids to air-dry in a fume hood.

Transfer the filtrate to a 500 mL separatory funnel and serially extract with 100, 50, 50-mL portions of dichloromethane, shaking vigorously two minutes each time. Dry the extract portions by passing them through a bed of dichloromethane-rinsed sodium sulphate in a powder funnel held over a 500 mL boiling flask. After adding 1 mL isooctane keeper, concentrate the extract to 3 to 5 mL by rotary evaporation at approximately 38°C. The filtrate extract is combined with the soxhlet extract of the sample before cleanup.

Remove the pre-extracted thimble from the soxhlet body and allow it to air-dry in a beaker. Rinse the soxhlet body and flask three times with hexane, discarding each rinse. Quantitatively transfer the filter containing the acid-treated dried sample into the thimble. Rinse any small amounts of solids remaining in the petri dish into the thimble with benzene then cap the thimble with a layer of glass wool. Place the thimble into the soxhlet body. Fill the flask with approximately 350 mL of benzene. Connect the soxhlet body to the flask and add three rinses of the beaker which contained the thimble to the soxhlet. Connect the soxhlet to the water-cooled condenser and wrap the soxhlet body with aluminum foil. Reflux the sample for 20 hours at a rate of three to four cycles per hour.

When the extraction is complete, rinse the inner surface of the condenser with benzene. Siphon the solvent from the soxhlet body into the extract flask. Rinse the soxhlet body three times with benzene, siphoning each rinsing into the flask.

Add the filtrate extract to the sample with three dichloromethane flask rinsings. Concentrate the combined sample to approximately 5 mL by rotary evaporation at 38°C. Add approximately 100 mL of hexane to the flask and repeat the concentration step. The sample should now be in hexane. Dry the sample by passing it through hexane-rinsed sodium sulphate held in a powder funnel over a 250 mL boiling flask. Complete the transfer by rinsing both the flask and sodium sulphate with three 5 mL portions of hexane. Concentrate the combined extract to 3 to 5 mL by rotary evaporation. Proceed to Section 5.3.

Probe Rinse and Train Filter: Suspended or settled particulate matter which may be present in the solvent rinse of the sampling train probe are removed by filtration through a glass fibre filter. The filtered particulates are combined with the train filter for acid treatment and soxhlet extraction as described above. The filtered probe rinse is processed as a solvent rinse sample as described in Section 5.2.2. Combine the filter extract and the filtrate for column cleanup.

Amberlite XAD-2: Uncap the ends of the adsorbent cartridge and allow the XAD-2 to air-dry in a desiccator. Empty the XAD-2 into a pre-extracted thimble, spike the sample with the surrogate standards, and pack the top of the thimble with glass wool. Pack the base of the soxhlet body with glass wool before inserting the thimble. Rinse any Amberlite beads that adhere to the walls of the cartridge into the soxhlet body with benzene. Proceed with the soxhlet extraction and concentration portions of the procedure described for ash and feed samples. Combine the extract with the concentrated backholder and condenser rinse before proceeding to Section 5.3.

5.2.2 Liquids. Liquid samples: Liquid samples consist of the contents from the condensate trap, glycol impinger, and solvent rinsings of sampling train glassware. All liquid samples, in their original bottles, should be spiked with the surrogate standards before extraction. If the liquid sample (e.g., impinger contents and back-half rinse) is to be combined with the XAD, only the XAD is spiked with surrogates.

Aqueous Samples: Transfer the surrogate-spiked aqueous sample into an appropriate separatory funnel. Rinse the sample bottle with two small portions of deionized water followed by two portions of dichloromethane, adding each rinsing to the separatory funnel.

Serially extract with 100-, 50-, 50-mL portions of dichloromethane, shaking vigorously for two minutes with each portion. These volumes apply to sample sizes in the 500- to 1000-mL range. For small sample volumes (e.g., 200 mL), dichloromethane volumes may be scaled accordingly.

Extract portions are dried and combined by passing them through a bed of dichloromethane-rinsed sodium sulphate which is contained in a powder funnel positioned over a 500-mL boiling flask.

Add a 1-mL isooctane keeper and concentrate the extract to 3 to 5 mL by rotary evaporation at approximately 38°C. Add 50 mL of hexane to the flask and concentrate again to 3 to 5 mL. Proceed to Section 5.3.

Ethylene Glycol Samples: Transfer the surrogate-spiked sample into the appropriately-sized separatory funnel. Rinse the sample bottle with two small portions of

deionized water followed by two small portions of hexane, adding each rinsing to the separatory funnel. Dilute the sample to approximately 1.5 times its original volume with deionized water.

Add 100 mL of dichloromethane and shake vigorously for two minutes. Allow the layers to separate. Dry the dichloromethane extract by passing through a bed of dichloromethane-rinsed sodium sulphate contained in a powder funnel positioned over a 500-mL boiling flask.

Repeat the extraction with two additional 100 mL portions of dichloromethane passing each extract through the sodium sulphate into the flask. Complete the transfer by rinsing the sodium sulphate with three rinses of dichloromethane.

Add the dried extract from the back-half glassware rinse completing the transfer with three hexane rinses of the flask (Figure 2). Add a 1 mL isooctane keeper then concentrate the sample to 3 to 5 mL by rotary evaporation at 38°C. Exchange the solvent to hexane by adding 50 mL of hexane and reconcentrating to 3 to 5 mL. Proceed to Section 5.3.

Solvent Rinse Samples: Quantitatively transfer the sample through a funnel into a 500-mL round bottom flask following three hexane rinses of the bottle. Add a 1-mL isooctane keeper and concentrate the sample to 3 to 5 mL by rotary evaporation at 38°C. Exchange the solvent to hexane as previously described. Dry the sample by passing it through a bed of hexane rinsed sodium sulphate which is contained in a powder funnel positioned over a 250-mL flask. Complete the transfer with three hexane rinses of the flask and sodium sulphate. Combine the back-half rinse with the ethylene glycol extract. Combine the backholder and condenser rinse with the XAD extract.

Waste Oils (Feed): See Section 5.3.1.

5.3 Sample Cleanup

Cleanup columns required in this method are illustrated in Figure 5.

Acid/Base Silica Column: Plug the tip of the column with glass wool and add the following in the order specified: 1.5 g of $AgNO_3$/silica, (bottom layer), 1 g of silica, 2 g of 33% 1 M NaOH/Silica, 1 g of silica, 4 g of 44% H_2SO_4/silica, 2 g of silica and approximately 1 g of sodium sulphate to top off the column. Following the addition of each material, tap the column to ensure even layering.

Pre-wash the prepared column with 30 mL of 2% dichloromethane in hexane (v/v). Place a 250-mL boiling flask under each column. Via Pasteur pipet, transfer the

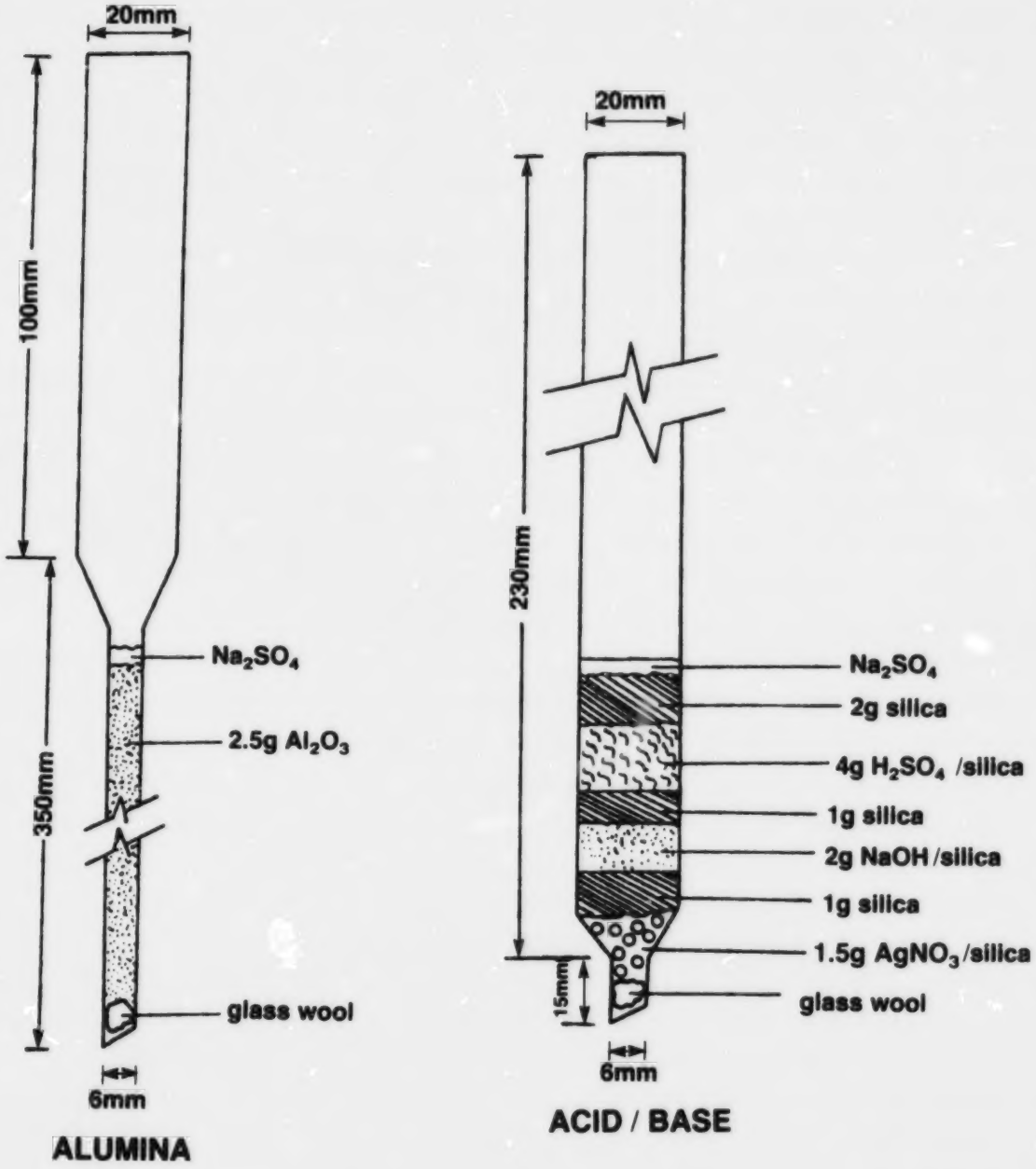


FIGURE 5 CLEANUP COLUMNS

concentrated raw extract onto the column, followed by three, 5-mL 2% dichloromethane/hexane (v/v) rinsings of the sample flask, also transferred using the same pipet.

When the third rinse has drained to the top of the sodium sulphate layer, pour an additional 50 mL of 2% dichloromethane/hexane (v/v) through the column.

Concentrate the column effluent to a volume of approximately 2 mL by rotary evaporation at 38°C. Add approximately 50 mL of hexane to the flask and repeat the concentration to exchange the solvent for hexane.

Alumina Column Chromatography: Plug the tip of the alumina column with glass wool and add 2.5 g of freshly-prepared basic alumina (see Section 5.1). Top off with 0.5 cm of sodium sulphate. Add 15 mL hexane to pre-wash the column. When the hexane has been drained just to the top of the alumina bed, immediately place a 250-mL boiling flask labelled Fraction 1 under the column tip. Via pasteur pipet, transfer the concentrated extract from the acid/base column into the alumina column, followed by three, 5-mL hexane rinsings of the sample flask, transferred through the same pipet. Add an additional 30 mL of hexane (2 x 15 mL) into the column after the flask rinsings have drained through.

Allow the hexane in the column to drain just to the top of the alumina bed. Add 20 mL of freshly prepared 2% dichloromethane in hexane (v/v) to the column. This fraction (Fraction 1) contains the PCBs. When the solvent level in the column again just reaches the top of the alumina column, exchange the Fraction 1 flask for a 250-mL flask labelled Fraction 2. Add 30 mL of 50% dichloromethane in hexane (v/v) to the column and allow the column to drain completely. This fraction (Fraction 2) contains PCDD/PCDFs. Concentrate Fraction 1 to approximately 3 mL and Fraction 2 to approximately 1 mL by rotary evaporation at 38°C.

Via Pasteur pipet, transfer Fraction 1 (PCBs) to a pre-calibrated centrifuge tube and concentrate further under a gentle stream of pre-purified nitrogen. With the same pipets used above, complete the transfer of the sample from the flask to the centrifuge tube via three, 0.5-mL isooctane rinsings of each flask.

After concentrating the PCB fraction to just under 450 µL, add 50 µL of 4 ng/µL-$^{13}C_{12}$-3,3',4,4' tetrachlorobiphenyl solution and bring the sample volume to 500 µL with isooctane. Transfer the sample to a 1.5 mL amber glass, screw-capped vial. Store the sample at 4°C until analysis.

The dioxin fraction is transferred via Pasteur pipet to a reacti-vial and concentrated under a gentle stream of pre-purified nitrogen. Complete the sample transfer using the same pipet to take up three, 0.5-mL hexane rinses of the flask,

transferring them into the reacti-vial. Concentrate the extract to a small, known volume (typically 100 µL) and screen for PCDD/PCDF analytes by using a gas chromatograph equipped with a DB-5 capillary column and electron capture detector. An extract which shows a chromatogram of high interfering background may require additional cleanup procedures such as: shaking the extract with strong acid and strong bases, passing the extract through a carbon column, or separating the PCDD/PCDFs from the interferents by HPLC. Just prior to GC/MS analysis the sample is blown dry under a gentle stream of pre-purified nitrogen. A volume (typically 100 µL) of performance standard containing 100 pg/µL $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD in toluene is added to the reacti-vial and the capped vial is allowed to sit for one hour prior to analysis.

5.3.1 Waste Oils. Cleanup of waste oils for PCB and PCDD/PCDF analysis incorporates the use of the columns described in Section 5.3 plus an additional alumina column for PCDD/PCDF cleanup.

PCDD/PCDFs: One gram of oil is placed in a 250-mL round bottom flask and spiked with a known amount of PCDD/PCDF surrogates. Add 5 mL of hexane then proceed to cleanup the sample using both columns as described in Section 5.3. Removal of the oil matrix from the alumina column is enhanced when 40 mL of hexane is used. The fraction containing PCDD/PCDFs (Fraction 2) is concentrated and exchanged to hexane, giving a final volume of 3 to 5 mL. The extract is put through another freshly-prepared alumina column, repeating the solvent elutions as above. Fraction 1 may be discarded while Fraction 2 is transferred to a reacti-vial.

PCBs: Weigh 0.100 g of oil into a 250-mL round bottom flask. Spike the sample with a known amount of the PCB surrogates. Add 3 to 5 mL hexane and put the sample through an acid/base column and concentrate as described in Section 5.3. The sample is then transferred to a freshly prepared alumina column and eluted with 40 mL of hexane which is discarded. Place a 250-mL round bottom flask beneath the alumina column just when hexane reaches the bed level. Add 20 mL of 5% dichloromethane in hexane (v/v) to the column to elute the PCBs. When the column has drained, add 3 mL of isooctane to the extract and rotovap to 3 to 5 mL. Transfer the extract to a centrifuge tube (which has been pre-calibrated to 2.0 mL) using three, 0.5-mL isooctane rinses. Concentrate the sample under a gentle stream of nitrogen to just under 2.0 mL. Add a known amount of the performance standard ($^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl) and make the volume of the sample up to exactly 2.0 mL with isooctane. Transfer the sample to a 3 mL amber vial with a Teflon-lined cap. Store the sample at 4°C until analysis.

6 GAS CHROMATOGRAPH (GC)/MASS SPECTOMETER (MS) ANALYSIS

A GC/MS system equipped with a capillary, non-polar column directly coupled to a low resolution quadrupole mass spectrometer with a dedicated data system should be used for the analysis. The data system is operator-programmed for time-sequenced acquisition of selected MS data for each analyte.

6.1 Instrumentation and Parameters for Analysis

Equipment and parameters which are suitable for the analysis of PCDD/PCDFs and PCBs are given in Table 3.

TABLE 3 GAS CHROMATOGRAPH/MASS SPECTOMETER OPERATING PARAMETERS

	PCDD/PCDFs	PCBs
Gas Chromatograph	Varian Vista 6000 or equivalent	HP 5890 or equivalent
Column	DB-5, 60 metres x 0.25 mm ID fused silica, 0.25 µm film or equivalent	DB-5, 30 m x 0.25 mm ID fused silica, 0.25 µm film or equivalent
Injection	1 or 2 µL, on-column or split/ splitless	1 or 2 µL, on-column or split/splitless
Carrier Gas	Helium, 28 cm/s	Helium, 33 cm/s
Oven	100°C for 1 minute to 190°C at 30°C/minute, to 280°C at 4°C/minute and hold 18 minutes	90°C for 2 minutes, to 180°C at 10°C/minute, to 240°C at 3°C/minute, to 285°C at 10°C/minute and hold 5 minutes
Mass Spectrometer	Finnigan 4500 or equivalent	HP 5970A MSD or equivalent
Ionization Mode	Electron Impact	Electron Impact
Scan Time	1 second or less	1 second or less
Dwell Time	50-100 ms/ion	50-100 ms/ion

Selection of a 30-m column for PCB analysis is considered to represent the most appropriate compromise between the competing ideals of maximum resolving power and short analysis time for homologue analysis. For dioxin analysis, however, a 60-m DB-5 column is required in order to adequately separate 2,3,7,8-TCDD from neighbouring

isomers as well as for homologue separation (congener 1,2,8,9-TCDD and 1,3,4,6,8-P_5CDF may elute very closely).

Mass spectrometers are operated in the Electron Impact (EI) and Selected Ion Monitoring (SIM) modes. The selected ion masses for PCDD/PCDF and PCB analysis are listed in Tables 4 and 5 respectively.

6.2 Windows for Selected Ion Monitoring (SIM) Mode Analysis

Analytes may be present in the sample as single isomers or complex mixtures. The maximum number of target congeners for PCBs (3Cl-10Cl), PCDDs (4Cl-8Cl) and PCDFs (4Cl-8Cl) are 194, 49 and 87 respectively.

Optimum settings for GC parameters and the appropriate retention time windows for time-sequenced SIM mode analysis of PCDD/PCDFs and PCBs on a 60/30-metre DB-5 column are established from the analysis of Window Defining Mixtures containing the earliest and latest eluting congeners within each homologous group of analytes. The order of elution for PCDD/PCDFs on a DB-5 column, as shown in Table 6, is such that five retention windows can be defined, corresponding to the five levels of chlorine substitution (4Cl-8Cl) without any overlap. Polychlorinated Biphenyl congeners, however, overlap up to three levels of chlorine substitution (e.g., 3Cl/4Cl/5Cl, 4Cl/5Cl/6Cl...etc.) on a DB-5 column. The overlapped retention time windows for PCB congener groups are illustrated in Table 7.

6.3 Criteria for Target Analyte Identification

Sample components are identified as PCDD/PCDFs and PCBs if their GC/MS data satisfy the following criteria:

(a) Peak responses for each of the two selected molecular cluster ions must be at least three times the background noise level (i.e., S/N ratio $\geq$ 3:1);

(b) Chlorine isotope ratio for the two molecular cluster ions must be within $\pm$ 20% of the correct ratio;

(c) COCl loss from PCDD/PCDF congeners and 2Cl loss from PCB congeners must be confirmed when concentration is sufficient for detection;

(d) The absence of responses for M + 2Cl (molecular plus two chlorine) ions must be confirmed for tri through hepta chlorobiphenyls;

(e) Peak maxima for all three monitored ions must coincide within two seconds.

TABLE 4 SELECTED ION MASSES FOR PCDD/PCDF ANALYSIS

Analyte	Quantitation Ions	Confirmation Ions	Chlorodiphenyl Ether Interference
TCDD	322	320, 259	-
TCDF	306	304, 243	376*
$^{13}C_{12}$-TCDD	334	332	-
$^{13}C_{12}$-TCDF	318	316	-
P_5CDD	356	354, 293	-
P_5CDF	340	338, 277	410*
$^{13}C_{12}$-P_5CDD	368	370	-
H_6CDD	390	392, 327	-
H_6CDF	374	376, 311	446*
$^{13}C_{12}$-H_6CDD	402	404	-
H_7CDD	424	426, 361	-
H_7CDF	408	410, 345	478*
$^{13}C_{12}$-H_7CDD	436	438	-
OCDD	460	458, 395	-
OCDF	444	442, 379	514*
$^{13}C_{12}$-OCDD	472	470	-

* Response of this ion must be absent.

TABLE 5 SELECTED ION MASSES FOR PCB ANALYSIS

Analyte	No. of Isomers	Quantitation Ion	Confirmation Ions
Trichlorobiphenyl	24	256	258, 188, 326*
d_5-Trichlorobiphenyl		263	
Tetrachlorobiphenyl	42	292	290, 222, 360*
$^{13}C_{12}$-Tetrachlorobiphenyl		304	
Pentachlorobiphenyl	46	326	328, 256, 394*
$^{13}C_{12}$-Pentachlorobiphenyl		338	
Hexachlorobiphenyl	42	360	362, 290, 430*
$^{13}C_{12}$-Hexachlorobiphenyl		372	
Heptachlorobiphenyl	24	394	396, 324, 462*
$^{13}C_{12}$-Heptachlorobiphenyl		406	
Octachlorobiphenyl	12	430	428, 358
$^{13}C_{12}$-Octachlorobiphenyl		442	
Nonachlorobiphenyl	3	464	462, 394
Decachlorobiphenyl	1	498	500, 428

* Response of this ion must be absent.

TABLE 6 ELUTION ORDER OF PCDD/PCDF WINDOW DEFINING MIXTURE ON A 60-m DB-5 COLUMN

Homologous Group	First Eluting Isomer	Last Eluting Isomer	Retention Time Window (min.)
TCDD	1,3,6,8	1,2,8,9	20.0 - 22.7
TCDF	1,3,6,8	1,2,8,9	19.1 - 22.7
P_5CDD	1,2,4,6,8	1,2,3,8,9	23.9 - 26.1
P_5CDF	1,3,4,6,8	1,2,3,8,9	22.8 - 26.3
H_6CDD	1,2,4,6,7,9	1,2,3,4,6,7	27.8 - 30.0
H_6CDF	1,2,3,4,6,8	1,2,3,4,8,9	27.2 - 30.5
H_7CDD	1,2,3,4,6,7,9	1,2,3,4,6,7,8	33.5 - 34.8
H_7CDF	1,2,3,4,6,7,8	1,2,3,4,7,8,9	33.0 - 35.7
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9	1,2,3,4,6,7,8,9	41.9
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9	1,2,3,4,6,7,8,9	42.3

TABLE 7 ELUTION ORDER OF PCB WINDOW DEFINING MIXTURE ON A 30-m DB-5 COLUMN

Homologous Group	First Eluting Isomer No.	Last Eluting Isomer No.	Retention Time Window (min.)
Trichloro	19	37	12.6 - 16.9
Tetrachloro	54	77	14.3 - 22.0
Pentachloro	104	126	16.9 - 26.5
Hexachloro	155	169	19.7 - 30.4
Heptachloro	183	189	24.2 - 31.8
Octachloro	202	209	28.7 - 33.0
Nonachloro	208	206	32.2 - 34.0
Decachloro	209	209	35.0

6.4 Gas Chromatograph/Mass Spectrometer Calibration

Perfluorotributylamine (PFTBA), introduced into the MS ion source, is used to calibrate the mass scale of the MS system. Periodically, following major upsets such as power failures or ion source servicing, ion source parameters should be tuned to achieve a

PFTBA spectrum consistent with optimal sensitivity, peak shape, and mass resolution requirements throughout the mass range of interest.

The linear calibration range for each class of compound must be established by running multi-level (usually five or six) calibration standards prior to the initial sample analysis. Recommended standard solution compositions and concentration levels for PCDD/PCDFs and PCBs are specified in Tables 8 and 9, respectively. Each dioxin/furan calibration standard solution must contain: (a) at least one 2,3,7,8-substituted congener for each homologue; (b) the same isotopically-labelled congeners which are added to samples as internal or surrogate standards; (c) the labelled congener $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD which is added to all sample extracts immediately prior to analysis as a performance or recovery standard. The PCB standard mixture must also contain at least one congener for each homologue, isotopically-labelled congeners and the performance (or recovery) standard $^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl. All surrogates need not be at equal concentration, but concentrations of individual surrogates should be the same in all standard solutions. The precision of MS data obtained from replicate analysis of multi-level calibration standards should also be calculated prior to sample analysis. Periodically, the calibration standard of lowest concentration must be analyzed to confirm that GC/MS performance requirements are being met at concentrations approaching instrumental detection limits.

6.5 Quantitation of Sample Results

Analyte concentrations can be quantitated by either the External Standard Method or the Internal Standard Method.

6.5.1 External Standard Method. Having established that MS response for each class of target analyte is linear over a specific range of concentration (relative standard deviation for response factors is less than 20%), quantitation of target analytes in a sample is based upon single point calibration with an external standard mixture.

On a daily basis, at least one calibration run is executed before sample analysis takes place. From this, overall GC/MS performance, including GC column performance, is evaluated to ensure that system performance is consistently maintained at acceptable levels for sample analysis. Samples analyzed on a given date are quantitated against calibration standard responses for the same date. In the calibration standards for PCDD/PCDF analysis, some homologous groups of congeners are represented by more than one isomer. In these cases, the average response factor should be used for sample analyte quantitation.

TABLE 8 CONSTITUENTS OF PCDD/PCDF CALIBRATION STANDARDS

PCDD/PCDF Standard	pg/uL					
	Cal-5	Cal-25	Cal-50	Cal-100	Cal-300	Cal-500
2,3,7,8-TCDD	5	25	50	100	300	500
2,3,7,8-TCDF	5	25	50	100	300	500
1,2,3,7,8-P_5CDD	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,7,8-P_5CDF	10	50	100	200	600	1000
2,3,4,7,8-P_5CDF	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	10	50	100	200	600	1000
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	10	50	100	200	600	1000
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	10	50	100	200	600	1000
OCDD	15	75	150	300	900	1500
OCDF	15	75	150	300	900	1500
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	100	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	200	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	200	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-OCDD	300	300	300	300	300	300
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100	100

Sample components identified as target analytes are usually quantitated from responses for the ion of highest abundance. Quantitation ion masses are identified in Tables 4 and 5. Total homologue concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs are calculated according to the following series of equations:

Equation 1

$$RF(X) = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_i}{V_{cs} \sum_{i=1}^{n} C_i}$$

TABLE 9 CONSTITUENTS OF PCB CALIBRATION STANDARDS

PCB Standard	Congener No.*	pg/μL Cal-10	Cal-50	Cal-250	Cal-1000	Cal-5000
Trichlorobiphenyl (2,4,4')	28	10	50	250	1000	5000
Tetrachlorobiphenyl (2,2',5,5')	52	10	50	250	1000	5000
Pentachlorobiphenyl (2,3',4,4',5)	118	10	50	250	1000	5000
Hexachlorobiphenyl (2,2',4,4',5,5')	153	10	50	250	1000	5000
Heptachlorobiphenyl (2,2',3,4,4',5,5')	180	10	50	250	1000	5000
Octachlorobiphenyl (2,2',3,3',4,4',6,6')	197	10	50	250	1000	5000
Nonachlorobiphenyl (2,2',3,3',4,4',5,5',6)	206	10	50	250	1000	5000
Decachlorobiphenyl (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6')	209	10	50	250	1000	5000
d_5-Trichlorobiphenyl (3,4,5)	38	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-Tetrachlorobiphenyl (3,3',5,5')	80	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-Pentachlorobiphenyl (2,2',4,5,5')	101	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-Hexachlorobiphenyl (2,2',4,4',5,5')	153	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-Heptachlorobiphenyl (2,2',3',4,5,5',6)	185	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-Octachlorobiphenyl (2,2',3,3',5,5',6,6')	202	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-Tetrachlorobiphenyl (3,3',4,4')	77	400	400	400	400	400

* Ballschmitter and Zell, Fresenius, Z. Anal. Chem. 302, 20-31 (1980).

where:

$RF(X)$ = response factor for the quantitation ion of analyte X (e.g., TCDF)

$\sum_{i=1}^{n} A_i$ = sum of analytical ion peak areas for n homologous isomers of analyte X in the calibration standard mixture (n=1 for isomer-specific analysis)

V_{cs} = injected volume of calibration standard, in μL

$\sum_{i=1}^{n} C_i$ = sum of concentrations, in pg/μL, for n homologous isomers of analyte X in the calibration standard mixture (n=1 for isomer-specific analysis)

Isotopically-labelled surrogates are added to each sample before extraction to provide a measure of the percentage loss of the corresponding native analytes during sample processing (extraction, cleanup, and concentration). Suggested composition of the surrogate standard solution is given in Table 1. Weight percent recoveries of labelled surrogates in sample extract fractions are calculated with the following equation:

Equation 2

$$\%\,R\,(X) = \frac{A_s \cdot V_{cs} \cdot C_{cs} \cdot V_e \cdot 100}{A_{cs} \cdot V_s \cdot Q_s}$$

where:

$\%\,R\,(X)$ = percent recovery of labelled surrogate X

A_s and A_{cs} = characteristic ion peak areas for X in the sample and calibration standard mixture, respectively

V_s and V_{cs} = injected volume of sample extract and calibration standard, respectively, in µL.

C_{cs} = concentration of X in the calibration standard, in pg/µL

V_e = final extract volume, in µL

Q_s = amount of X added to the sample, in pg

Using the response factor (area/pg) calculated in Equation 1 and the percent recovery calculated in Equation 2, the recovery-corrected concentration of analytes may now be calculated.

Equation 3

$$C(X) = \frac{\sum_{i=1}^{m} A_i \cdot V_e \cdot 100}{RF(X) \cdot V_s \cdot \%\,R\,(X) \cdot W}$$

where:

$C(X)$ = recovery-corrected concentration of analyte X, in pg per unit sample size

$\sum_{i=1}^{m} A_i$ = sum of analytical ion peak areas for m homologous isomers of analyte X in sample (m=1 for isomer-specific analysis)

V_e = final extract volume, in µL

V_s = injected volume of final extract, in μL
W = sample size

Sample and calibration standard analyses must be carried out under similar instrumental and operator performance conditions to achieve accurate sample results. A fixed amount of $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD or $^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl, added to the sample extract fraction just prior to GC/MS analysis, serves as a performance standard to monitor the variability of instrument response and injection volume. Performance standard response is not used in any way to correct sample data. However, as a condition for acceptance of results for an individual sample analysis, sample response for the performance standard is required to be within ± 20% of the response value for this compound in the calibration standard.

6.5.2 Internal Standard Method. The internal standard quantitation method may be used as an alternative to the external standard method described in Section 6.5.1. Both methods rely upon consistent linearity of MS response over the intervals between multi-point calibration checks. The internal standard method more easily accommodates automated quantitation of sample data.

Internal standard quantitation is calculated according to the ratio of analyte response factors to the response factors for the corresponding labelled surrogates (internal standards). These relative response factors (RRFs) remain unchanged over the range of concentration for which MS response is linear. Using these RRFs, along with internal standard responses from the sample run, concentrations of PCDD/PCDFs may be calculated directly, without the prior necessity of calculating internal standard recoveries. Recoveries should nevertheless be calculated separately and reported, as these values serve to indicate the overall quality of the concentration data being reported.

The calibration data from which RRFs are calculated must be of good and defineable quality. It is recommended that RRFs be calculated on the basis of triplicate analysis of the series of five or six calibration standard solutions shown in Tables 8 and 9. The relative standard deviation (RSD) for each set of three RRFs determined from a single standard must be less than ± 10%. If this precision criterion is met, average RRFs over the entire range of calibration standard concentrations are calculated from the single point averages. The RSD of the five or six-point average RRFs must be less than ± 20%. This latter value effectively corresponds to a response linearity criterion. Relative response factors for the internal standard and the recovery standard are calculated using Equations 4 and 5, respectively:

Equation 4

$$RRF_i = \frac{A_c \cdot C_{ic}}{A_{ic} \cdot C_c}$$

Equation 5

$$RRF_r = \frac{A_{ic} \cdot C_{rc}}{A_{rc} \cdot C_{ic}}$$

where:

RRF_i = relative response factor (native standard to internal standard)

RRF_r = relative response factor (internal standard to recovery standard)

A_c = quantitation ion peak area for native standard

C_c = concentration of the native standard

A_{ic} = quantitation ion peak area for the appropriate internal standard

C_{ic} = concentration of the appropriate internal standard

A_{rc} = quantitation ion peak area for $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD or $^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl recovery standard

C_{rc} = concentration of $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD or $^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl recovery standard

Using the relative response factors, described above, sample concentration of PCDD/PCDFs and internal standard recoveries can be calculated as follows:

Equation 6

$$C(X) = \frac{\sum_{k=1}^{n} A_k \cdot Q_{is}}{A_{is} \cdot RRF_i \cdot W}$$

Equation 7

$$\%\ R\ (X) = \frac{A_{is}\ Q_{rs} \cdot 100}{A_{rs} \cdot Q_{is} \cdot RRF_r}$$

where:

C(X) = recovery-corrected concentration of analyte X, in pg per unit sample size

$\sum_{k=1}^{n} A_k$ = sum of analytical ion peak areas for n homologous isomers of analyte X (n=1 for isomer-specific analysis)

A_{is} = peak area of internal standard X in sample extract

Q_{is} = amount (pg) of internal standard X added to the sample

%R (X) = percent recovery of labelled internal standard X

A_{rs} = area of quantitation ion of $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD or $^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl in sample extract

Q_{rs} = amount (pg) of $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD or $^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl added to the sample

W = sample size

6.6 Isomer-Specific Analysis of PCDD/PCDF

Using helium as carrier gas with an appropriate column velocity and oven temperature program, the 60-m DB-5 column can adequately separate 2,3,7,8-TCDD from neighbouring isomers 1,2,3,7/1,2,3,8-TCDD and 1,2,3,9-TCDD. In addition, this column easily separates to baseline both hepta CDD isomers (1,2,3,4,6,7,8 and 1,2,3,4,6,7,9) and the four hepta CDF isomers [(1) 1,2,3,4,6,7,8 (2) 1,2,3,4,6,7,9 (3) 1,2,3,4,6,8,9 and (4) 1,2,3,4,7,8,9]. However, DB-5 cannot resolve 2,3,7,8-TCDF from some other isomers (i.e., 1,2,4,9/2,3,4,8/2,3,4,6). In order to quantify 2,3,7,8-TCDF accurately, a 30-m DB-225 column is recommended. This column can resolve 2,3,7,8-TCDF from neighbouring 2,3,4,7 and 1,2,3,9 isomers.

It is very important to recognize that most of the 2,3,7,8-substituted congeners cannot be uniquely identified on a DB-5 column. In addition, standards (isomers) required to verify the chromatographic separation of each 2,3,7,8-substituted congener from their nearest neighbours for penta and hexa CDD/CDF on a DB-5, or other GC columns, are not commercially available at the present time. Therefore, the amount reported for the target penta and hexa CDD/CDF congeners represent the maximum possible concentration. Results for these target analytes must be flagged to indicate the possibility of other co-eluting isomers.

A column performance test mixture containing target analytes and their neighbouring isomers is analyzed daily to confirm acceptable chromatographic separation. In cases where baseline separation is not achievable, the valley of the peak between the target isomer and its neighbour must be less than 25% of the target isomer peak height. Results must be flagged to indicate if this separation criterion is not met.

6.7 Detection Limit

The Method Detection Limit (MDL) for PCDD/PCDF and PCB analysis is defined as the minimum concentration of analyte that will produce a clearly defined peak with an acceptable chlorine isotope ratio, and with a signal-to-noise ratio no less than 3:1. Variables such as sample matrix, sample size, final extract volume, injection volume used in analysis, surrogate recovery, GC column performance, chromatographic parameters, electronic noise and instrument sensitivity may directly influence the MDL.

Reported MDL must be corrected for surrogate recovery and may be calculated as follows:

(1) quantitation using external standard:

$$\text{MDL} = \frac{3 \cdot \text{noise} \cdot \text{area/unit height} \cdot \text{native analyte RF} \cdot \text{extract volume} \cdot 100}{\text{injection volume} \cdot \% \text{ surrogate recovery} \cdot \text{sample size}}$$

or

(2) quantitation using internal standard:

$$\text{MDL} = \frac{3 \cdot \text{noise} \cdot \text{area/unit height} \cdot \text{pg internal standard added}}{\text{internal standard peak area} \cdot \text{RRF} \cdot \text{sample size}}$$

where:

- area/unit height is determined from surrogate ion peak in the sample data,
- noise is the estimated average sum of electronic and chemical (matrix) noise expressed in peak height,
- RRF is relative response factor (native standard to internal standard).

Whenever possible, the noise for each homologous group should be determined from the actual chromatograms of the sample. However, in cases where a quantitation ion channel contains a large peak which prevents observation of the noise, the noise from the same channel in the method blank analyzed on the same day can be used as a default value.

7 DATA REPORTING

For every sample analyzed, information on sample identity, sample size, GC column, MS instrument, concentration (ng/g or ng/sample) of target analytes, detection limits, number of isomer peaks identified for each homologue, amount of surrogates added and surrogate recoveries must be reported. Examples of reporting format are illustrated in Tables 10 and 11.

Results of method blanks, controls, window defining mixture, column performance mixture, linearity of calibration standards, standard solution near detection limit, control chart for daily relative response factors and the acceptable ranges for chlorine isotope ratio must also be submitted.

Raw MS ion chromatograms with ion intensity ratios and check marks for positive analyte peaks, lists of areas and retention times for all monitored ions, time record for sample processing and MS analysis must be available for auditing, if required.

TABLE 10 EXAMPLE OF PCDD/PCDF REPORT

Project: GC/MS:
Sample Type & Size: Report Date:
Sample ID: Contract Lab:

Congener	pg/unit	DL	Homologue	pg/unit	DL	NP
2,3,7,8-TCDD			TCDD			
1,2,3,7,8-P_5CDD*			P_5CDD			
1,2,3,4,7,8-H_6CDD*			H_6CDD			
1,2,3,6,7,8-H_6CDD*			H_7CDD			
1,2,3,7,8,9-H_6CDD*			OCDD			
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD						
OCDD			Total PCDD	_____		
2,3,7,8-TCDF*				_____		
1,2,3,7,8-P_5CDF*			TCDF			
2,3,4,7,8-P_5CDF*			P_5CDF			
1,2,3,4,7,8-H_6CDF*			H_6CDF			
1,2,3,6,7,8-H_6CDF*			H_7CDF			
2,3,4,6,7,8-H_6CDF*			OCDF			
1,2,3,7,8,9-H_6CDF*						
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF			Total PCDF	_____		
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF						
OCDF				_____		

Surrogate	Amount Added, pg	Recovery %
$^{13}C_{12}$-TCDF		
$^{13}C_{12}$-TCDD		
$^{13}C_{12}$-P_5CDD		
$^{13}C_{12}$-H_6CDD		
$^{13}C_{12}$-H_7CDD		
$^{13}C_{12}$-OCDD		

Note:
(1) Results are corrected for surrogate recovery.
(2) DL = detection limit (pg/unit/analyte peak); NP = number of analyte peaks.
(3) * Value represents maximum possible amount. This isomer could coelute with other isomer(s).
(4) ND = not detected; NDR = not detected due to incorrect ratio.

TABLE 11 EXAMPLE OF PCB REPORT

Project:
Sample Type & Size:
Sample ID:

GC/MS:
Report Date:
Contract Lab:

Analyte	ng/unit	DL	NP
Trichlorobiphenyl			
Tetrachlorobiphenyl			
Pentachlorobiphenyl			
Hexachlorobiphenyl			
Heptachlorobiphenyl			
Octachlorobiphenyl			
Nonachlorobiphenyl			
Decachlorobiphenyl			
Total PCB			

Surrogate	Amount Added, ng	Recovery, %
d_5-Trichlorobiphenyl		
$^{13}C_{12}$-Tetrachlorobiphenyl		
$^{13}C_{12}$-Pentachlorobiphenyl		
$^{13}C_{12}$-Hexachlorobiphenyl		
$^{13}C_{12}$-Heptachlorobiphenyl		
$^{13}C_{12}$-Octachlorobiphenyl		

Note:
(1) Results are corrected for surrogate recovery.
(2) DL = detection limit (ng/unit/analyte peak); NP = number of analyte peaks.
(3) ND = not detected.

8 QUALITY ASSURANCE

A valid intralaboratory Quality Assurance program for PCDD/PCDF and PCB analysis would include the following major elements:

(a) Prior to the processing of actual test samples, all pre-cleaned glassware (including soxhlet apparatus, concentrators, columns, flasks and vials) are rinsed with dichloromethane and hexane. Rinses are combined and processed in the same manner as test samples. If any amount of analyte is detected in the proof rinse, all glassware is washed again with appropriate solvents and a second proof rinse sample is collected for analysis.

(b) The possibility of test sample contamination due to laboratory processing operations is monitored closely. A method blank sample, consisting of clean sampling media spiked with surrogates is processed with each batch of 10 to 12 test samples.

(c) Prior to soxhlet extraction, each sample is spiked with a mixture of isotopically-labelled surrogates to assess the degree of analyte loss during sample work-up. If the recovery of any surrogate is outside the desirable range of 40 to 130%, the sample should be re-analyzed.

(d) A known, constant level of one isotopically-labelled compound (e.g., $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD or $^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl) must be added to each sample extract immediately prior to GC/MS analysis. This compound serves either as an indicator of instrument and operator performance (external standard quantitation) or as the basis for calculation of internal standard recoveries (internal standard quantitation).

(e) Periodically, a control sample, consisting of blank sample media spiked with mixtures of native and surrogate analytes is processed and analyzed with routine samples. Overall method performance for individual compounds is indicated by recoveries achieved.

(f) Window defining mixtures containing the earliest and latest eluting isomer within each homologous group of PCDD/PCDFs and PCBs are used to correctly define retention time windows for selected ion monitoring of individual homologues.

(g) Prior to the sample analysis, and periodically thereafter, calibration curves are constructed to verify linearity of response for all homologues over the concentration range of 5 to 1500 pg/μL for PCDD/PCDFs and 10 to 5000 pg/μL for PCBs.

(h) At least one calibration standard must be analyzed among the sample analyses performed on a given date, regardless of the method employed for sample quantitation.

(i) When using internal standard method, the daily RRFs must be within ±20% of the originally determined values. For the external standard method, the response of the performance standard in the sample must be within ±20% of the response value in the calibration standard.

(j) As a check on accuracy, NBS Reference Material 1614 (2,3,7,8-TCDD in solution) is periodically analyzed as a sample. This aspect of the QA program will be enhanced by the use of other reference materials, as they become available.

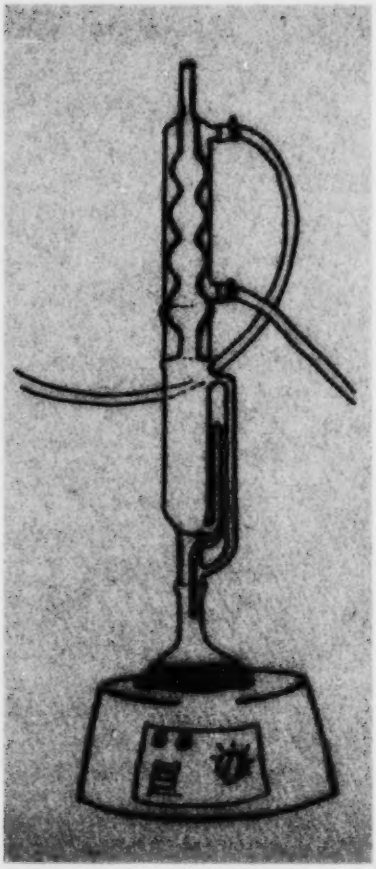
(k) For isomer-specific analysis, the chromatographic separation between target analytes and their neighbouring isomers must be confirmed daily by analyzing the column performance test mixture.

(l) Reported sample results must be fully documented in terms of detection limits, surrogate and performances standard recoveries, and number of isomer peaks contributing to reported homologue concentrations. Raw GC/MS data, including calibration data, must be recorded for potential review at a later date.

REFERENCES

1. Environment Canada, "Reference Method for Source Testing: Measurement of Releases of Selected Semi-Volatile Organic Compounds From Stationary Sources", Report EPS 1/RM/2, Ottawa, June 1989.

Série de la Protection de l'environnement



Méthode d'analyse des polychlorodibenzoparadioxines (PCDD), des polychlorodibenzofuranes (PCDF) et des polychlorobiphényles (PCB) dans les échantillons de résidus de combustion d'incinérateurs de PCB

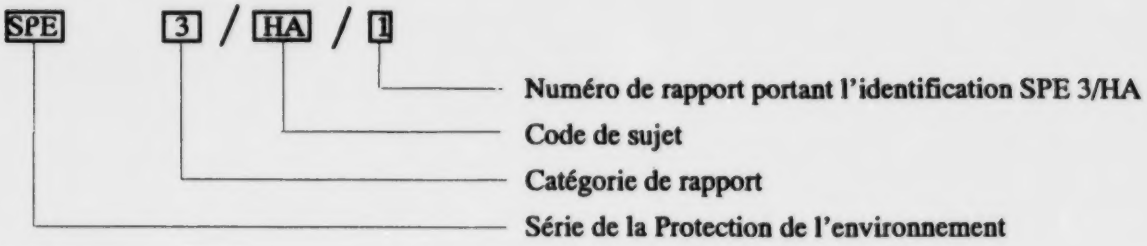
Méthode de référence SPE 1/RM/3 (révisée)
Mai 1990

Canada

Environnement Canada | Environment Canada

SÉRIE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Exemple de numérotation :


SPE
3 / HA / 1
Numéro de rapport portant l'identification SPE 3/HA
Code de sujet
Catégorie de rapport
Série de la Protection de l'environnement

Catégories

1 Règlements/Lignes directrices/ Codes de pratiques
2 Évaluation des problèmes et options de contrôle
3 Recherche et développement technologique
4 Revues de la documentation
5 Inventaires, examens et enquêtes
6 Évaluations des impacts sociaux, économiques et environnementaux
7 Surveillance
8 Propositions, analyses et énoncés de principes généraux
9 Guides

Sujets

AG Agriculture
AN Technologie anaérobie
AP Polluants atmosphériques
AT Toxicité aquatique
CC Produits chimiques commerciaux
CE Consommateurs et environnement
CI Industries chimiques
FA Activités fédérales
FP Traitement des aliments
HA Déchets dangereux
IC Chimie inorganique
MA Pollution marine
MM Exploitation minière et traitement des minéraux
NR Régions du Nord et rurales
PF Papier et fibres
PG Production d'électricité
PN Pétrole et gaz naturel
RA Réfrigération et climatisation
RM Méthodes de référence
SF Traitements de surface
SP Déversements de pétrole et de produits chimiques
SRM Méthodes de référence normalisées
TS Systèmes de transport
TX Textiles
UP Pollution urbaine
WP Protection/préservation du bois

Des sujets et des codes additionnels sont introduits au besoin. On peut obtenir une liste des publications de la SPE en s'adressant aux Publications de la Protection de l'environnement, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3.

Cette publication est imprimée sur du papier contenant des rebuts recyclés.

MÉTHODE D'ANALYSE DES POLYCHLORODIBENZOPARADIOXINES (PCDD), DES POLYCHLORODIBENZOFURANES (PCDF) ET DES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB) DANS LES ÉCHANTILLONS DE RÉSIDUS DE COMBUSTION D'INCINÉRATEURS DE PCB

Division de la chimie
Centre de technologie environnementale de River Road
Conservation et Protection
Environnement Canada

Méthode de référence SPE 1/RM/3 (révisée)
Mai 1990

90-05700/

Données de catalogage avant publication (Canada)

Vedette principale au titre:

Méthode d'analyse des polychlorodibenzoparadioxines (PCDD), des polychlorodibenzofuranes (PCDF) et des polychlorobiphényles (PCB) dans les échantillons de résidus de combustion d'incinérateurs de PCB

Éd. rev.
(Rapport ; SPE 1/RM/3 (rev.))
Texte en français et en anglais disposé tête-bêche.
Titre de la p. de t. addit.: A method for the analysis of polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in samples from the incineration of PCB waste.
Comprend des références bibliogr.
ISBN 0-662-57519-9
N° de cat MAS En49-24/1-3-1990

1. Déchets dangereux -- Canada -- Incinération.
2. Biphényles polychlorés -- Analyse. I. Centre environnemental de River Road. Division de la chimie.
II. Canada. Environnement Canada. III. Coll.: Rapport (Canada. Environnement Canada) ; SPE 1/RM/3 (rev.).

TD897.8.C32M47 1990 363.72'8 C90-098648-4F

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1990
No de catalogue En 49-24/1-3-1990
ISBN 662-57519-9
IMPRIMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

Pour obtenir des renseignements sur l'utilisation de la méthode d'analyse, s'adresser à :

Division de la chimie
Centre de technologie environnementale de River Road
Direction du développement technologique
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario) K1A 0H3

Pour obtenir d'autres exemplaires du présent document, s'adresser à :

Division du transfert technologique et de la formation
Direction du développement technologique
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario) K1A 0H3

This document is also available in English.

AVANT-PROPOS

La méthode d'analyse décrite dans le présent document sert à doser les polychlorodibenzoparadioxines (PCDD), les polychlorodibenzofuranes (PCDF) et les polychlorobiphényles (PCB) présents dans des échantillons de la charge, des gaz de cheminée et des résidus solides des incinérateurs de déchets contenant des PCB. Les résultats des dosages permettront d'évaluer le rendement des incinérateurs ainsi que le niveau de leurs émissions. Le seuil de détection de la méthode, qui dépend de la matrice des échantillons, peut atteindre jusqu'à 80 à 240 pg par échantillon pour les PCDD et les PCDF et 5 à 10 ng par échantillon pour les PCB.

La méthode comprend un mode opératoire pour l'extraction des échantillons, leur purification et leur séparation par chromatographie et pour la confirmation de l'identité et le dosage des composés de la série des tri- aux décachlorobiphényles et des tétra- aux octachlorodibenzoparadioxines et furanes, y compris la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzoparadioxine (2,3,7,8-TCDD) et le 2,3,7,8-tétrachlorodibenzofurane (2,3,7,8-TCDF).

Des protocoles de collecte d'échantillons représentatifs sont décrits dans d'autres rapports, notamment celui intitulé Méthode de référence en vue d'essais aux sources : Dosage des composés organiques semi-volatils dans les émissions de sources fixes, qui prévoit une méthode détaillée pour la collecte d'échantillons d'émissions à la source (cheminée)(1).

Il faut suivre rigoureusement la méthode d'analyse pour les essais de conformité, car tout écart peut entraîner des résultats erronés. Toute modification apportée aux appareils, aux réactifs, au matériel, aux protocoles ou aux calculs précisés dans la méthode d'analyse doit être approuvée par écrit par Environnement Canada avant les essais. Si des modifications sont apportées sans approbation préalable, la validité des essais sera déterminée cas par cas par Environnement Canada.

Remarque : Toute mention d'une marque déposée ou d'un produit commercial ne constitue nullement une recommandation de la part d'Environnement Canada.

TABLE DES MATIÈRES

		Page
AVANT-PROPOS		v
LISTE DES FIGURES		viii
LISTE DES TABLEAUX		viii
1	SOMMAIRE	1
2	INTERFÉRENCES	2
3	MESURES DE SÉCURITÉ	3
4	APPAREILLAGE ET RÉACTIFS	4
4.1	Appareillage	4
4.2	Verrerie	4
4.3	Réactifs	5
5	PROTOCOLES DE PRÉPARATION, D'EXTRACTION ET DE PURIFICATION	6
5.1	Préparation du matériel	6
5.2	Extraction	12
5.2.1	Solides	12
5.2.2	Liquides	14
5.3	Purification des échantillons	16
5.3.1	Huiles usées	19
6	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE	20
6.1	Instruments et paramètres de l'analyse	20
6.2	Créneaux pour l'analyse en mode sélection d'ions	22
6.3	Critères d'identification des substances recherchées	23
6.4	Étalonnage du chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse	24
6.5	Expression des résultats	25
6.5.1	Méthode de l'étalon externe	26
6.5.2	Méthode de l'étalon interne	29
6.6	Analyse d'isomères spécifiques de PCDD et de PCDF	32
6.7	Seuil de détection	32
7	PRÉSENTATION DES RÉSULTATS	34
8	ASSURANCE DE LA QUALITÉ	37
RÉFÉRENCE		39

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	OPÉRATIONS D'EXTRACTION EXÉCUTÉES SUR LES ÉCHANTILLONS DU PROCÉDÉ D'INCINÉRATION ET SUR LA PARTIE AMONT DE LA LIGNE D'ÉCHANTILLONNAGE	7
2	OPÉRATIONS D'EXTRACTION EXÉCUTÉES SUR LA PARTIE AVAL DE LA LIGNE D'ÉCHANTILLONNAGE	8
3	OPÉRATIONS DE PURIFICATION ET DE DOSAGE DES PCDD, DES PCDF ET DES PCB	9
4	COLONNE DE CONDITIONNEMENT DE L'ALUMINE	11
5	COLONNES DE PURIFICATION	17

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1	CONSTITUANTS DE L'AJOUT DOSÉ DE PCDD ET DE PCDF	13
2	CONSTITUANTS DE L'AJOUT DOSÉ DE PCB	13
3	PARAMÈTRES DE FONCTIONNEMENT DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE	20
4	MASSE DES IONS RETENUS POUR L'ANALYSE DES PCDD ET DES PCDF	21
5	MASSE DES IONS RETENUS POUR L'ANALYSE DES PCB	22
6	ORDRE D'ÉLUTION DES CONSTITUANTS D'UN MÉLANGE DE PCDD ET DE PCDF SERVANT À DÉTERMINER LES INTERVALLES D'ÉLUTION DANS UNE COLONNE DB-5 DE 60 m DE LONGUEUR	23
7	ORDRE D'ÉLUTION DES CONSTITUANTS D'UN MÉLANGE DE PCB SERVANT À DÉTERMINER LES INTERVALLES D'ÉLUTION DANS UNE COLONNE DB-5 DE 30 m DE LONGUEUR	24
8	CONSTITUANTS DES MÉLANGES DE RÉFÉRENCE POUR LES PCDD ET LES PCDF	25
9	CONSTITUANTS DES MÉLANGES DE RÉFÉRENCE POUR LES PCB	26
10	EXEMPLE DE RAPPORT PCDD/PCDF	35
11	EXEMPLE DE RAPPORT PCB	36

1 SOMMAIRE

Tous les échantillons à l'état solide sont soumis à une extraction dans un appareil de Soxhlet, avec du benzène, pendant 20 heures. Avant l'extraction, les matières particulaires prélevées, y compris les cendres et les matières piégées dans les séparateurs des lignes d'échantillonnage, sont traitées à la solution de l'HCl 3 *M*, filtrées, puis séchées à l'air. La résine adsorbante et séchée à l'air Amberlite XAD-2 n'exige aucun traitement chimique préalable. Les échantillons aqueux (recueillis dans les pièges à condensats et la fosse d'extinction) et ceux renfermant de l'éthylène glycol (dans les impacteurs) sont soumis à une extraction au dichlorométhane dans des ampoules à décanter. À chaque échantillon est ajouté, préalablement à l'extraction, un mélange pour étalonnage constitué de divers PCDD, PCDF et PCB marqués.

Les extraits bruts traversent deux colonnes de purification où ils sont débarrassés du gros de la matière organique qui accompagne les substances à doser et où l'on sépare la fraction contenant les PCB de celle des dioxines. Cette dernière est concentrée à un petit volume connu, soumise à un dépistage des PCDD et des PCDF par chromatographie en phase gazeuse automatisée en colonne capillaire avec détecteur à capture d'électrons (CG/CE).

L'analyse qualitative et quantitative des PCDD, des PCDF et des PCB se fait par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à quadrupôle et système informatique (CG/SM/SI). Pour chaque groupe de composés à analyser, trois ions caractéristiques sont surveillés de façon sélective. L'identité des substances est confirmée quand les ions sélectionnés sont décelés selon le bon coefficient d'abondance à l'intérieur d'un intervalle donné de temps de réponse. Les résultats, y compris la concentration des constituants pour étalonnage récupérés, reposent sur l'emploi de la méthode de l'étalon interne ou de celle de l'étalon externe. Un mélange pour étalonnage marqué et ajouté aux extraits immédiatement avant l'analyse permet de contrôler la performance de l'appareil durant l'analyse (méthode de l'étalon externe) ou sert à mesurer le taux de récupération des ajouts dosés (méthode de l'étalon interne).

2 INTERFÉRENCES

Qu'elles se manifestent par des pics discrets ou par une dérive de zéro, les interférences peuvent être attribuables à la présence d'impuretés dans les solvants, les réactifs, les instruments, la verrerie et dans les autres dispositifs de traitement des échantillons. On peut éviter ce genre de problème en employant toujours des solvants et des réactifs de qualité et en adoptant de bonnes méthodes de travail en laboratoire. Dans le cadre du Programme d'assurance de la qualité, il faut régulièrement effectuer des essais à blanc parallèlement aux analyses d'échantillons réels.

Malgré un mode opératoire rigoureux de purification des extraits en plusieurs étapes, le risque d'interférence due à la matrice subsiste pour tous les échantillons, car il est généralement impossible d'isoler les PCDD, les PCDF et les PCB de toutes les matières organiques avec lesquelles ils coexistaient au départ. L'efficacité de la purification des extraits et, par conséquent, le risque d'interférence due à la matrice en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse dépendent de la composition chimique de la matrice, sur le plan qualitatif et quantitatif. Cette composition varie avec chaque échantillon et d'une source à l'autre.

Si la détermination des produits à doser est rendue impossible par la forte concentration de substances gênantes, l'extrait doit être purifié à nouveau au moyen d'autres techniques.

3 MESURES DE SÉCURITÉ

À cause de la toxicité des PCDD et des PCDF, il faut prendre des mesures de sécurité particulières pour réduire au minimum le risque d'exposition des personnes, tant par contact direct que par inhalation.

Toutes les manipulations nécessaires à l'analyse des PCDD, des PCDF et des PCB, y compris la préparation, la manutention et le stockage des échantillons et des étalons, devraient se faire dans un laboratoire conçu spécialement à cette fin et doté des caractéristiques suivantes :

- un accès restreint aux locaux;
- taux élevé de ventilation;
- un système d'évacuation de l'air à point de sortie unique muni d'un épurateur;
- une pression négative par rapport aux locaux contigus;
- en cas de panne de secteur, des génératrices de secours d'une puissance suffisante pour prendre la relève;
- un système de ventilation de réserve, capable de prendre la relève du système ordinaire;
- un système de surveillance visuelle du bon fonctionnement du système de ventilation;
- des systèmes distinctifs d'alarmes lumineuses et sonores, pouvant avertir tous les occupants de l'immeuble d'une situation dangereuse.

Le personnel de laboratoire doit porter en tout temps des vêtements protecteurs (lunettes de sûreté; combinaison, chaussures et gants de latex à jeter après usage); le cas échéant, un équipement de protection individuelle (écran facial, appareil de protection respiratoire à cartouche ou à réservoir filtrant) peut être nécessaire. Les installations et l'équipement de secours pour le laboratoire (douches d'urgence, trousses de premiers soins, postes pour le lavage des yeux, extincteurs) doivent être faciles d'accès. Il faut établir des règles de sécurité pour le laboratoire en ce qui concerne la manipulation et le stockage sécuritaires des PCDD, des PCDF et des PCB, l'entretien des locaux, le confinement et le nettoyage des déversements ainsi que le confinement des déchets solides et liquides, et veiller à ce que tout le personnel de laboratoire les connaisse et les observe rigoureusement.

4 APPAREILLAGE ET RÉACTIFS

4.1 Appareillage

Extracteur : Tube extracteur Soxhlet de 200 ou de 500 mL (ou les deux), réfrigérants, cartouche en verre ou en cellulose de 45 mm sur 125 mm et ballon de 1 000 mL avec manchon thermostaté.

Appareil de concentration par évaporation : Évaporateur rotatif Buchi R-110, ou l'équivalent.

Balances analytiques : a) Balance uniplateau d'une portée de 160 g, précise à 0,01 g près, pour peser les échantillons et les réactifs. b) Balance semi-micro d'une portée de 20 g, précise à 0,000 01 g, pour la préparation des solutions mères pour étalonnage à partir des cristaux purs.

Pipettes automatiques : Pipettes numériques électroniques, d'une capacité de 10 à 1 000 µL.

Fours : a) Four à convection mécanique, d'une capacité de 0,04 m^3, pouvant atteindre 225 °C, pour conditionner la silice, la silice enrobée de réactif, le sulfate de sodium et la laine de verre. b) Four à convection mécanique, d'une capacité de 0,1 m^3, pour assécher la verrerie.

Four électrique à tube : Four Lindberg, ou l'équivalent, pour activer l'alumine à 350 °C.

Pompes : Pompes à vide et à air comprimé pouvant produire un vide jusqu'à 62,5 cm (25 po) de mercure, pour évaporation par compression et filtration par aspiration.

Filtres : Filtres Whatman GF/C, ou l'équivalent, en fibre de verre, de 11 cm de diamètre.

Autre matériel : Entonnoir Buchner; bain ultrasonique; papier à peser; pinces, spatules, pelles; chromatographe en phase gazeuse (chapitre 6); ensemble informatisé de chromatographie en phase gazeuse comprenant une colonne de chromatographie et un détecteur à spectrométrie de masse (chapitre 6).

4.2 Verrerie

Entonnoirs à décantation : de 500, 1 000 et 2 000 mL, avec robinet en téflon.

Béchers : de capacités assorties, de 150 à 2 000 mL.

Ballons de distillation : de 250, 500 et 1 000 mL.

Fioles Erlenmeyer : de 500 mL, à bouchon en verre.

Fioles à filtre : de 500 et 1 000 mL.

Entonnoirs pour poudres : de 7 cm de diamètre.

Éprouvettes graduées, à pied : de 10, 50, 100 et 250 mL.

Pipettes Pasteur : pipettes de 22,5 cm (9 po) de longueur, jetables.

Colonnes en verre : colonnes d'au moins 1 litre de capacité, à robinet en téflon, pour laver aux solvants la silice, le sulfate de sodium et la laine de verre.

Colonnes de purification : colonnes acido-basiques, d'alumine.

Colonne de conditionnement de l'alumine

Tubes à centrifuger : tubes jaugés, de 15 mL.

Pipettes graduées : pipettes de 1,0 et 10,0 mL jetables.

Fioles à extraction : fioles de 1 mL de capacité, à intérieur conique, dont le bouchon à vis comporte un septum revêtu de téflon.

Fioles et flacons : de capacités assorties, de 1,5 à 40 mL, en verre ambré, dont le bouchon à vis comporte un septum revêtu de téflon.

4.3 Réactifs

Les solutions étalons doivent être préparées avec des produits chimiques de pureté certifiée. Des étalons à marquage isotopique et des étalons non marqués de dioxines, de furanes et de PCB peuvent être obtenus de Cambridge Isotope Laboratories, Woburn (Massachussetts) et de Wellington Laboratories, Guelph (Ontario).

Tous les solvants doivent être de qualité "distillé en verre". Les solvants requis comprennent le benzène, l'hexane, le toluène, le dichlorométhane, l'iso-octane et l'acétone.

On peut obtenir la silice (Bio-Sil A, 100-200 mesh) et l'alumine basique (AG 10, 100-200 mesh) de Bio-Rad Laboratories, Richmond (Californie).

Il faut également de l'azote de qualité "prépurifié" et un approvisionnement sur les lieux en eau désionisée très pure (Millipore, Milli-Q ou l'équivalent). Tous les autres réactifs, incluant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'hydroxyde de sodium, le nitrate d'argent et le sulfate de sodium doivent être de qualité "réactif" conforme aux normes de l'American Chemical Society (ACS).

5 PROTOCOLES DE PRÉPARATION, D'EXTRACTION ET DE PURIFICATION

Les figures 1, 2 et 3 sont des diagrammes qui résument les protocoles d'extraction et de purification des échantillons. Les chapitres qui suivent donnent une description détaillée des divers protocoles utilisés.

5.1 Préparation du matériel

Verrerie : Toute la verrerie réutilisable doit être soigneusement lavée le plus tôt possible après son utilisation. On la rince d'abord avec le dernier solvant utilisé, puis à l'hexane et, enfin, à l'acétone. On la lave ensuite au détergent et à l'eau chaude, puis on la rince successivement à l'eau chaude du robinet, à l'eau désionisée et, enfin, avec trois volumes chacun d'acétone, d'hexane et de dichlorométhane. La verrerie est soit séchée à l'air ou dans un four à une température inférieure à 100 °C.

Avant d'entreprendre un travail, chaque pièce de verrerie doit être rincée, y compris les fioles, les flacons et les évaporateurs rotatifs, à l'hexane et au dichlorométhane. Les rinçures réunies sont soumises à une purification afin d'obtenir un échantillon de solvants qui est analysé pour y déceler la présence de PCDD et de PCDF. Si on détecte la présence de PCDD et de PCDF, toute la verrerie doit être nettoyée de nouveau. Il faut aussi s'assurer de la non-contamination du tube extracteur Soxhlet (en supplément des opérations courantes de production de mélanges de référence). Chaque extracteur, comprenant une cartouche en cellulose, un réfrigérant et un récipient, est mis en contact, pendant la nuit, avec du toluène. Cette macération vise à l'obtention d'un signal blanc. Le tout est ensuite rincé trois fois au toluène. L'extrait de la nuit et les rinçures sont jetés. L'échantillon de référence est obtenu en répétant les opérations au toluène frais. Les extraits de tous les éléments de l'extracteur sont réunis, puis analysés par CG/SM pour s'assurer de la non-contamination de l'ensemble.

Amberlite XAD-2* : La résine doit être nettoyée avant le prélèvement d'échantillons sur le terrain, et il faut s'assurer qu'elle ne renferme aucune impureté. Rincer la résine avec trois fois le volume de sa colonne en eau désionisée. Avec de la laine de verre, obturer le bas du tube extracteur Soxhlet, préalablement nettoyé; y verser la résine et couvrir de laine de verre. Soumettre à une extraction au méthanol, puis au dichlorométhane et, enfin, au cyclohexane, 20 heures chaque fois. Rincer ensuite la résine (qui se trouve toujours dans le tube) cinq fois à l'hexane. Étaler la

---

* XAD est la marque déposée de la résine utilisée dans ces protocoles.

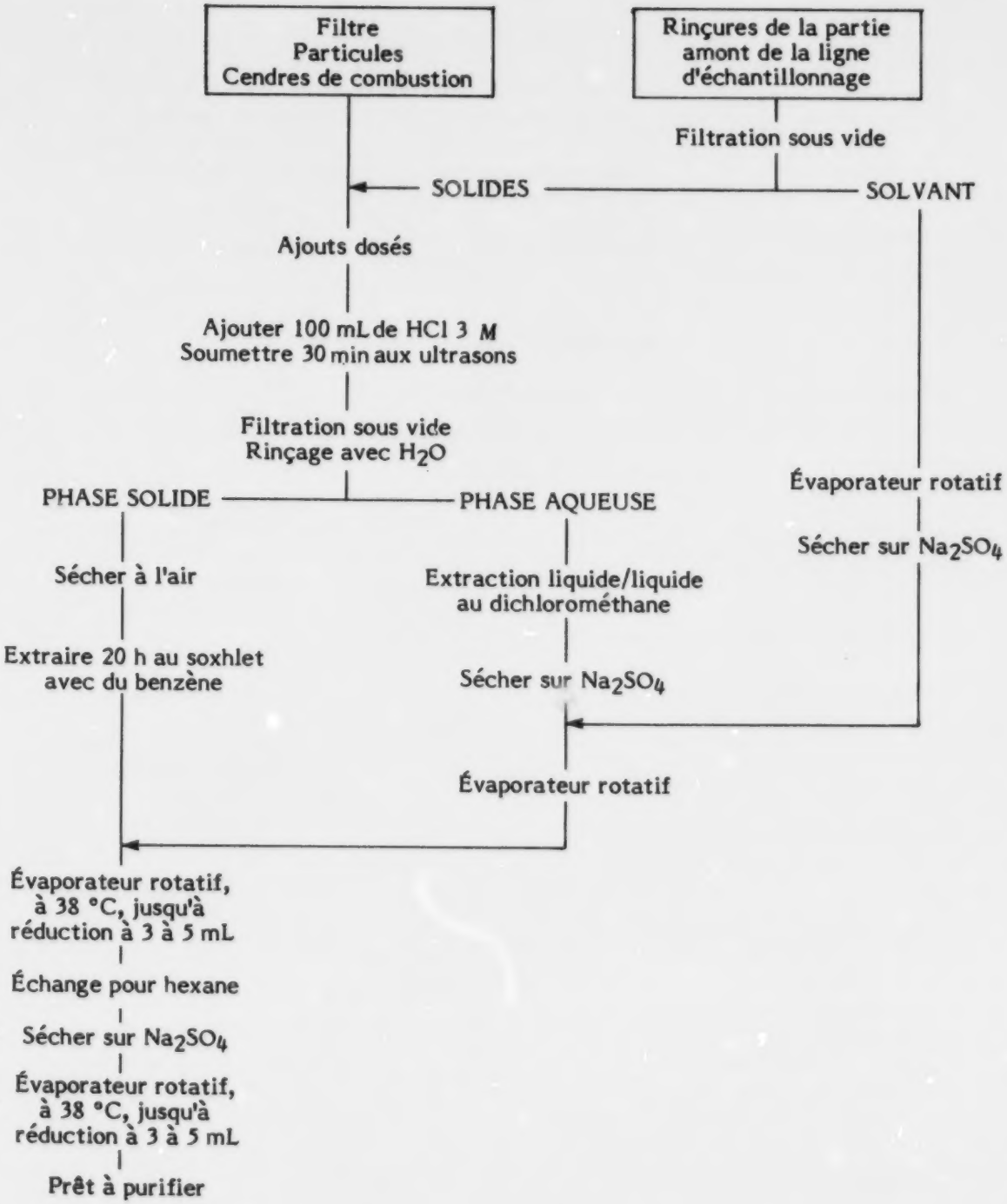


FIGURE 1 OPÉRATIONS D'EXTRACTION EXÉCUTÉES SUR LES ÉCHANTILLONS DU PROCÉDÉ D'INCINÉRATION ET SUR LA PARTIE AMONT DE LA LIGNE D'ÉCHANTILLONNAGE

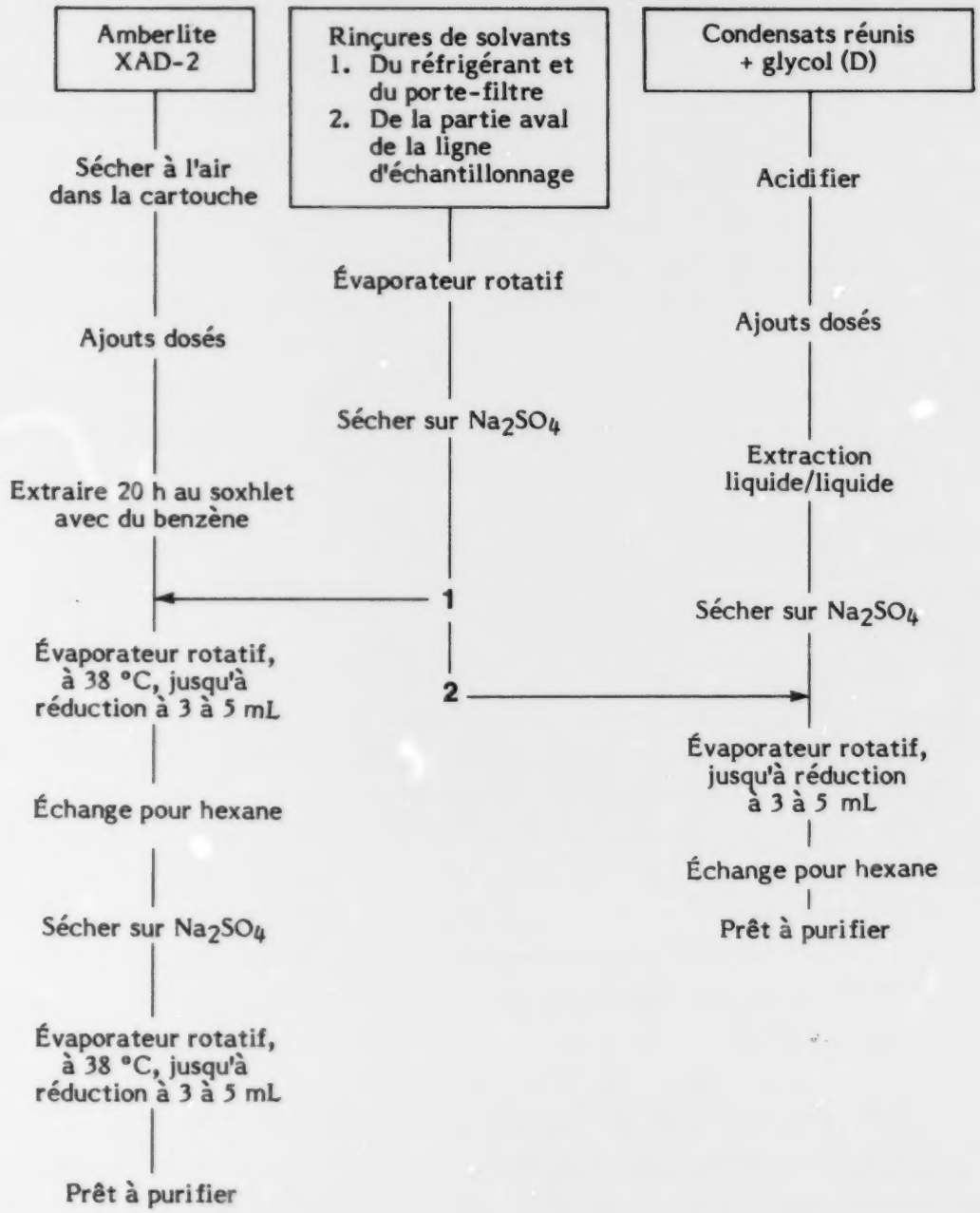

Amberlite XAD-2
Rinçures de solvants
1. Du réfrigérant et du porte-filtre
2. De la partie aval de la ligne d'échantillonnage
Condensats réunis + glycol (D)
Sécher à l'air dans la cartouche
Évaporateur rotatif
Acidifier
Ajouts dosés
Ajouts dosés
Sécher sur Na_2SO_4
Extraction liquide/liquide
Extraire 20 h au soxhlet avec du benzène
1
Sécher sur Na_2SO_4
Évaporateur rotatif, à 38 °C, jusqu'à réduction à 3 à 5 mL
2
Évaporateur rotatif, jusqu'à réduction à 3 à 5 mL
Échange pour hexane
Échange pour hexane
Sécher sur Na_2SO_4
Prêt à purifier
Évaporateur rotatif, à 38 °C, jusqu'à réduction à 3 à 5 mL
Prêt à purifier

FIGURE 2 OPÉRATIONS D'EXTRACTION EXÉCUTÉES SUR LA PARTIE AVAL DE LA LIGNE D'ÉCHANTILLONNAGE

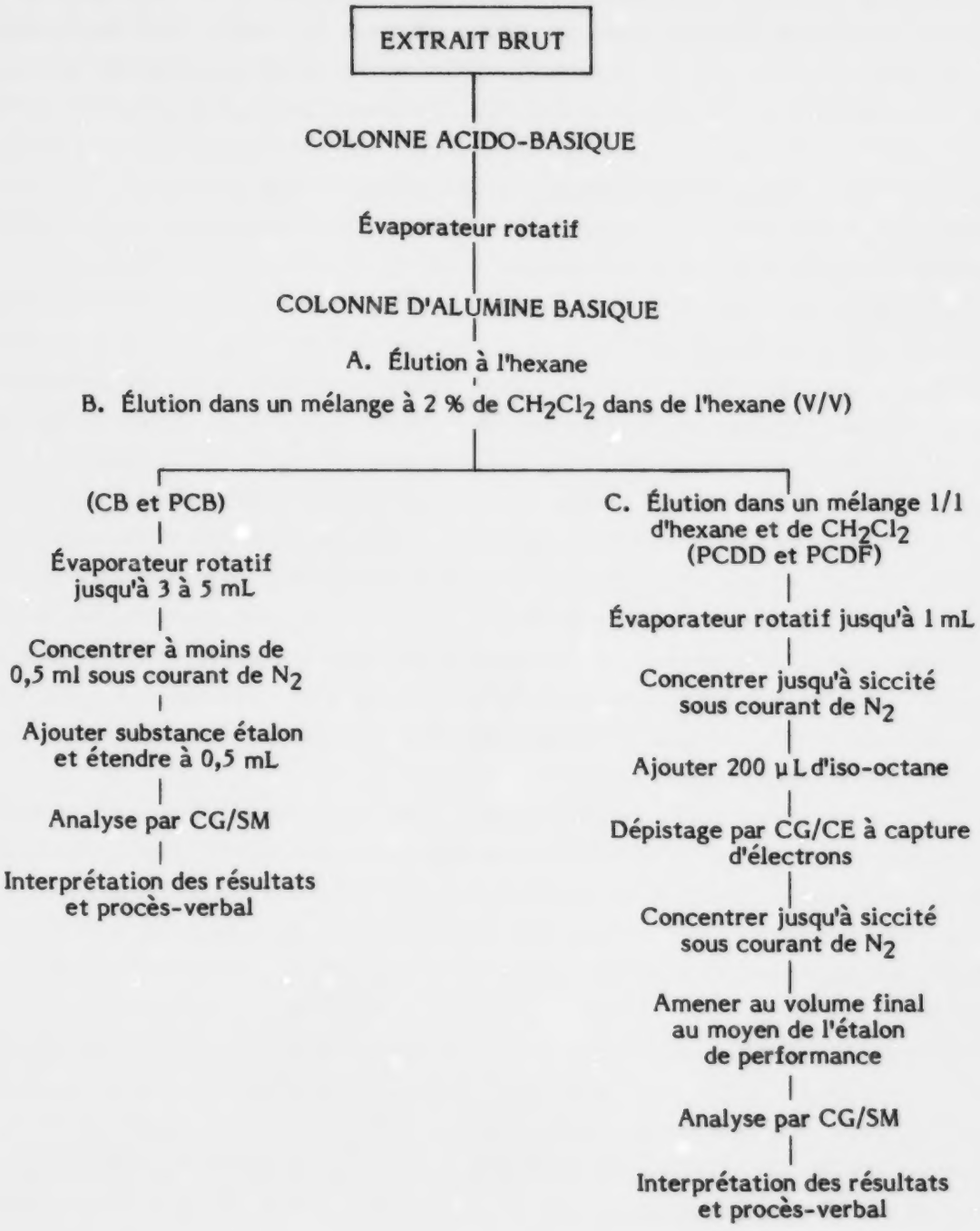

EXTRAIT BRUT
COLONNE ACIDO-BASIQUE
Évaporateur rotatif
COLONNE D'ALUMINE BASIQUE
A. Élution à l'hexane
B. Élution dans un mélange à 2 % de CH_2Cl_2 dans de l'hexane (V/V)
(CB et PCB)
Évaporateur rotatif jusqu'à 3 à 5 mL
Concentrer à moins de 0,5 ml sous courant de N_2
Ajouter substance étalon et étendre à 0,5 mL
Analyse par CG/SM
Interprétation des résultats et procès-verbal
C. Élution dans un mélange 1/1 d'hexane et de CH_2Cl_2 (PCDD et PCDF)
Évaporateur rotatif jusqu'à 1 mL
Concentrer jusqu'à siccité sous courant de N_2
Ajouter 200 µL d'iso-octane
Dépistage par CG/CE à capture d'électrons
Concentrer jusqu'à siccité sous courant de N_2
Amener au volume final au moyen de l'étalon de performance
Analyse par CG/SM
Interprétation des résultats et procès-verbal

FIGURE 3 OPÉRATIONS DE PURIFICATION ET DE DOSAGE DES PCDD, DES PCDF ET DES PCB

résine dans un plateau dont le fond est doublé d'une feuille d'aluminium préalablement rincée au méthanol et à l'hexane. Ne pas dépasser 0,5 cm d'épaisseur. Assécher à l'air, dans une hotte, pendant une demi-heure afin d'éliminer l'excès de solvants, puis dans un sécheur à vide pendant 3 ou 4 heures, à 50 °C. Transvaser dans une bouteille en verre propre, couvrir d'un bouchon muni d'une garniture en téflon et sceller le tout avec du ruban en téflon. Avant l'échantillonnage, analyser une portion aliquote de la résine (~30 g) pour vérifier qu'elle ne contient aucune impureté en même temps que les autres échantillons de référence du reste du matériel.

Laine de verre : Tasser de la laine de verre dans une colonne en verre d'au moins 1 litre et la laver à l'hexane puis au dichlorométhane, en utilisant chaque fois un volume de solvant qui est le double du volume prévu de la laine de verre. Recouvrir lâchement le becher d'une feuille d'aluminium rincée à l'hexane et au dichlorométhane, faire sécher à l'air dans une hotte, puis faire séjourner au four à 225 °C pour la nuit. Conserver dans un gros bocal à grande ouverture muni d'un bouchon en verre.

Sulfate de sodium : Laver le sulfate anhydre en grains dans la colonne qui a servi à la préparation de la laine de verre. Le laver deux fois à l'hexane, puis deux fois au dichlorométhane, chaque fois avec un volume de solvant qui est le double du volume prévu de sulfate de sodium. Transvaser dans un gros becher, recouvrir lâchement d'une feuille d'aluminium rincée au solvant, puis faire sécher à l'étuve à 50 °C pendant au moins une heure, avant de mettre au four à 225 °C pour la nuit. Conserver au dessiccateur dans des bouteilles munies de bouchons en verre.

Silice : Transvaser environ 350 g de Bio-Sil A (quantité suffisante pour 35 colonnes de purification) dans la colonne en verre qui a servi à la préparation de la laine de verre et du sulfate de sodium. Laver tour à tour à l'hexane et au dichlorométhane, conformément à la marche à suivre décrite ci-dessus. Mettre à l'étuve à 50 °C pour au moins une heure dans un becher couvert d'une feuille d'aluminium, puis conditionner pendant au moins 4 heures à 225 °C. Conserver dans une bouteille en verre munie d'un bouchon fileté à garniture en téflon. Garder la bouteille au dessiccateur.

Mélange à 44 % d'acide sulfurique (H_2SO_4) dans la silice : Dans un erlenmeyer de 500 mL muni d'un bouchon en verre contenant 100 g de silice préparée selon les indications données ci-dessus, verser, 5 mL à la fois, 78,6 g de H_2SO_4 concentré. Après chaque ajout, brasser jusqu'à disparition des grumeaux. Conserver dans l'erlenmeyer bouché. La quantité préparée suffit à 40 colonnes de purification. Il n'est pas recommandé d'en faire plus. **(Mise en garde : Ce mélange possède toutes les propriétés du H_2SO_4 concentré. Manipuler avec soin.)**

Mélange à 33 % d'hydroxyde de sodium (NaOH) 1 *M* dans la silice : Dans un erlenmeyer à bouchon en verre contenant 50 g de silice fraîchement préparée, ajouter graduellement 24,6 g d'une solution 1 *M* de NaOH. Après chaque ajout, brasser jusqu'à disparition des grumeaux. Conserver dans une bouteille munie d'un bouchon à garniture en téflon.

Mélange à 10 % de nitrate d'argent ($AgNO_3$) dans la silice : Dissoudre 5,6 g de nitrate d'argent dans 21,5 mL d'eau désionisée. Transvaser graduellement la solution dans un erlenmeyer muni d'un bouchon en verre contenant 50 g de silice fraîchement préparée. Après chaque ajout, agiter l'erlenmeyer jusqu'à obtention d'une poudre uniformément enrobée à écoulement libre. À la fin des ajouts, laisser reposer une demi-heure, puis couvrir l'embouchure de l'erlenmeyer d'une feuille d'aluminium préalablement rincée au solvant et mettre au four à 30 °C d'abord, en augmentant graduellement la température à 180 °C sur une période de 5 heures. Maintenir cette température durant la nuit. Refroidir à la température ambiante, puis transvaser immédiatement dans une bouteille en verre ambré munie d'un bouchon fileté à garniture en téflon. Éviter d'exposer à la lumière. Conserver au dessiccateur jusqu'à l'utilisation.

Alumine basique : Peser 2 à 3 g de plus d'alumine qu'il n'en faut (2,5 g par échantillon) pour le nombre d'échantillons à traiter à la fois. Verser l'alumine dans la colonne de conditionnement (figure 4) et laver tour à tour avec deux volumes de dichlorométhane et d'hexane. Le volume de solvant utilisé pour chaque lavage devrait être de deux à trois fois le volume approximatif d'alumine dans la colonne. Après vidange, insérer un tampon de laine de verre dans la colonne pour y coincer l'alumine. Par l'extrémité dotée d'un robinet, aspirer le plus de solvant possible de la colonne, puis porter la colonne au four électrique à tube. Relier l'extrémité à joint de verre de la colonne à une bouteille d'azote pur. Le four n'ayant pas encore démarré, purger l'alumine sous courant d'azote, pendant environ une demi-heure, au débit de 200 à 400 mL/min. Toujours

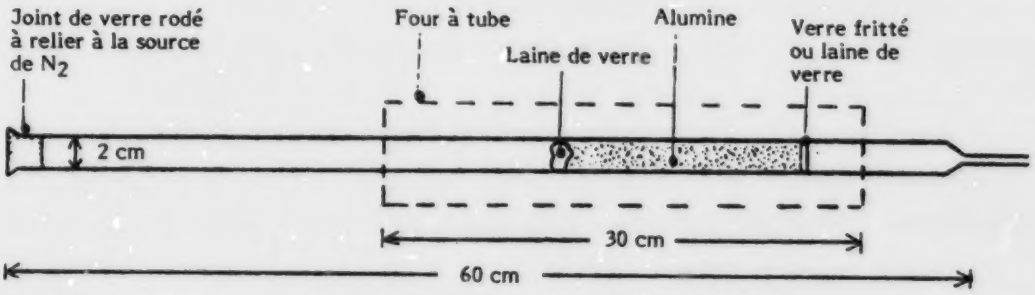


FIGURE 4 COLONNE DE CONDITIONNEMENT DE L'ALUMINE

sous courant d'azote, soumettre la colonne à la chaleur du four, au moins 2 heures à 350 °C. **L'alumine ainsi traitée doit servir immédiatement à la sortie du four. Ne pas conserver pour usage ultérieur. (Attention! Verre chaud.)**

5.2 Extraction

5.2.1 Solides. Les échantillons solides incluent le filtre de la ligne d'échantillonnage, les particules filtrées, les rinçures de la partie amont de la ligne d'échantillonnage, la résine Amberlite XAD-2, des matières enfournées dans l'incinérateur et des cendres de combustion. La partie du mode opératoire concernant l'extraction au soxhlet s'applique à tous les échantillons solides.

Cendres et matières enfournées : Glisser une cartouche de cellulose dans le tube extracteur du soxhlet et soumettre ce dernier à une extraction au toluène durant la nuit. Jeter l'extrait ainsi que les trois rinçures de tout l'extracteur au même solvant.

Dans un becher de 250 mL, peser exactement une partie représentative (2 à 10 g) de l'échantillon finement pulvérisé au mortier et au pilon si besoin est. Ajouter à l'échantillon une quantité connue d'un étalon de PCDD, de PCDF et de PCB marqués (tableaux 1 et 2) et laisser sécher à l'air une demi-heure. Ajouter 100 mL de HCl 3 *M* et agiter aux ultrasons durant une demi-heure, en se servant parfois d'une tige de verre.

Filtrer sous vide sur un filtre Whatman GF/C en fibre de verre. Laver le becher, puis les solides filtrés avec plusieurs volumes d'eau désionisée et poursuivre la filtration jusqu'à tarissement du filtrat. Déposer le filtre dans une boîte de Petri. À l'aide d'une spatule, gratter tout échantillon filtré qui reste dans l'entonnoir Buchner dans une boîte de Petri. Laisser sécher à l'air sous la hotte.

Transvaser le filtrat dans un entonnoir à décantation de 500 mL et soumettre successivement à une extraction avec 100, 50 et 50 mL de dichlorométhane, en brassant pendant 2 minutes chaque fois. Déshydrater l'extrait, une partie à la fois, par passage au travers d'une couche de sulfate de sodium rincé au dichlorométhane, contenu dans un entonnoir pour poudre plongeant dans un ballon de distillation de 500 mL. Après ajout d'un agent conservateur (1 mL d'iso-octane), réduire de 3 à 5 mL dans un évaporateur rotatif à une température d'environ 38 °C. Réunir cet extrait et celui du soxhlet avant de purifier le tout.

Retirer la cartouche du tube extracteur et la laisser sécher à l'air dans un becher. Rincer trois fois le tube extracteur et le ballon du soxhlet à l'hexane, et jeter les rinçures. Transvaser le filtre contenant l'échantillon acidifié et séché dans la cartouche. Par rinçage au benzène, faire tomber dans la cartouche le petit peu de matières solides

TABLEAU 1 CONSTITUANTS DE L'AJOUT DOSÉ DE PCDD ET DE PCDF

Constituant	Concentration (pg/µL)
$^{13}C_{12}$-T_4C-2,3,7,8 DD	20
$^{13}C_{12}$-T_4C-2,3,7,8 DF	20
$^{13}C_{12}$-P_5C-1,2,3,7,8 DD	20
$^{13}C_{12}$-H_6C-1,2,3,6,7,8 DD	40
$^{13}C_{12}$-H_7C-1,2,3,4,6,7,8 DD	40
$^{13}C_{12}$-OC-1,2,3,4,6,7,8,9 DD	60

TABLEAU 2 CONSTITUANTS DE L'AJOUT DOSÉ DE PCB

Constituant	Congénère n°*	Concentration (pg/µL)
d_5-trichloro-3,4,5 biphényle	38	400
$^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',5,5' biphényle	80	400
$^{13}C_{12}$-pentachloro-2,2',4,5,5' biphényle	101	400
$^{13}C_{12}$-hexachloro-2,2',4,4',5,5' biphényle	153	400
$^{13}C_{12}$-heptachloro-2,2',3,4,5,5',6 biphényle	185	400
$^{13}C_{12}$-octachloro-2,2',3,3',5,5',6,6' biphényle	202	400

* Ballschmitter et Zell, Z. Fresenius, Anal. Chem., 302:20-31 (1980).

restant dans la boîte de Petri, puis obturer la cartouche avec de la laine de verre. Placer la cartouche dans le tube extracteur du soxhlet. Remplir le ballon d'environ 350 mL de benzène. Adapter le tube extracteur au ballon et verser dans l'ensemble trois rinçures du becher (où on a mis la cartouche). Relier l'ensemble à un réfrigérant refroidi à l'eau et envelopper le tube d'aluminium. Faire refluxer pendant 20 heures, à raison de 3 ou 4 cycles par heure.

À la fin de l'extraction, rincer les parois intérieures du réfrigérant au benzène. Par siphonnage, transvaser dans le ballon le solvant se trouvant dans ie tube extracteur. Rincer le condenseur trois fois au benzène, en siphonnant chaque fois les rinçures dans le ballon.

Ajouter l'extrait du filtrat à l'échantillon en rinçant trois fois le ballon au dichlorométhane. Concentrer le tout à environ 5 mL dans un évaporateur rotatif à 38 °C. Ajouter environ 100 mL d'hexane au ballon et répéter l'étape de la concentration. L'échantillon devrait maintenant être dans l'hexane. Le déshydrater par passage au travers d'une couche de sulfate de sodium rincé à l'hexane, dans un entonnoir pour poudre plongeant dans un ballon à distiller de 250 mL. Compléter l'opération par rinçage du ballon de départ et du sulfate de sodium avec trois volumes de 5 mL d'hexane. Réduire l'extrait de 3 à 5 mL dans un évaporateur rotatif. Passer à la section 5.3.

Rinçures de la sonde et filtre de la ligne d'échantillonnage : Les matières particulaires en suspension ou les sédiments des rinçures de la sonde d'échantillonnage sont éliminés par filtration sur fibre de verre. Les particules filtrées sont combinées au filtre de la ligne d'échantillonnage pour traitement à l'acide et extraction au soxhlet, selon le mode opératoire décrit ci-dessus. Les rinçures de contrôle filtrées sont traitées comme des rinçures au solvant (sous-section 5.2.2). Réunir l'extrait du filtre et le filtrat en vue de la purification sur colonne.

Amberlite XAD-2 : Ouvrir le tube garni de résine XAD-2 à ses deux extrémités et laisser la résine sécher à l'air au dessiccateur. La verser ensuite dans une cartouche préalablement soumise à une extraction, ajouter les ajouts dosés et obturer le haut de la cartouche avec de la laine de verre. Garnir de même le bas du tube extracteur avant d'y insérer la cartouche. Déloger les perles de résine qui adhèrent encore aux parois de la cartouche par rinçage au benzène, en les recueillant dans le tube d'extraction du soxhlet. Passer à l'extraction et à la concentration, conformément au mode opératoire donné pour les échantillons de cendres et de matières enfournées. Réunir l'extrait et les rinçures du réfrigérant et du porte-filtre avant de passer à la section 5.3.

5.2.2 Liquides. Les échantillons liquides incluent les liquides recueillis dans le piège à condensats et l'impacteur contenant l'éthylène glycol ainsi que les rinçures de la verrerie de la ligne d'échantillonnage. Avant de les soumettre à l'extraction et de les transvaser de leur récipient d'origine, y ajouter les ajouts dosés. Toutefois, si l'échantillon (p. ex., le contenu de l'impacteur et les rinçures de la partie aval de la ligne d'échantillonnage) doit être réuni à de la résine XAD, seule cette dernière reçoit des ajouts dosés.

Échantillons aqueux : Les transvaser, déjà enrichis des ajouts dosés, dans un entonnoir à décantation de la capacité convenable. Rincer le récipient d'origine avec

deux petits volumes d'eau désionisée, puis deux volumes de dichlorométhane, en les recueillant dans l'entonnoir à décantation.

Soumettre le liquide à troix extractions successives au dichlorométhane, 100, 50 et 50 mL, respectivement, en brassant chaque fois 2 minutes. Ces volumes s'appliquent à des échantillons de 500 à 1 000 mL. Si ceux-ci sont plus petits (p. ex. 200 mL), extraire avec des volumes de dichlorométhane calculés en proportion.

Déshydrater les fractions d'extraits par passage au travers d'un entonnoir pour poudre contenant du sulfate de sodium rincé au dichlorométhane et plongeant dans un ballon de distillation de 500 mL, où les fractions sont réunies.

Ajouter 1 mL d'iso-octane comme agent de conservation et réduire le volume de 3 à 5 mL dans un évaporateur rotatif à environ 38 °C. Ajouter 50 mL d'hexane et concentrer de même de 3 à 5 mL. Passer à la section 5.3.

Échantillon dans l'éthylène glycol : Le transvaser, enrichi des ajouts dosés, dans un entonnoir à décantation de capacité convenable. Rincer le récipient d'origine avec deux petits volumes d'eau désionisée, puis deux petits volumes d'hexane, en les recueillant tous dans l'entonnoir à décantation. Étendre l'échantillon à 1,5 fois son volume initial au moyen d'eau désionisée.

Ajouter 100 mL de dichlorométhane et brasser 2 minutes. Laisser les phases se séparer. Déshydrater la phase organique en la faisant traverser du sulfate de sodium rincé au dichlorométhane, dans un entonnoir pour poudre plongeant dans un ballon de distillation de 500 mL.

Répéter l'extraction avec deux portions additionnelles de 100 mL de dichlorométhane en passant chaque extrait à travers du sulfate de sodium dans le ballon. Compléter le transfert en rinçant le sulfate de sodium avec trois rinçures de dichlorométhane.

Ajouter l'extrait séché de la partie aval de la ligne d'échantillonnage en exécutant le transfert avec trois rinçures d'hexane du ballon (figure 2). Ajouter 1 mL d'iso-octane comme agent de conservation, puis réduire l'échantillon de 3 à 5 mL au moyen d'un évaporateur rotatif, à 38 °C. Échanger le solvant à l'hexane en ajoutant 50 mL d'hexane et en reconcentrant de 3 à 5 mL. Passer à la section 5.3.

Échantillons de rinçures de solvants : Transférer quantitativement l'échantillon à travers un entonnoir dans un ballon à fond rond de 500 mL après trois rinçures à l'hexane de la bouteille. Ajouter 1 mL d'iso-octane comme agent de conservation et concentrer l'échantillon de 3 à 5 mL dans un évaporateur rotatif, à 38 °C. Échanger le solvant à l'hexane, tel que décrit auparavant. Sécher l'échantillon en le faisant passer au travers

d'une couche de sulfate de sodium rinçé à l'hexane, dans un entonnoir pour poudre plongé dans un ballon de 250 mL. Parachever le transfert en rinçant le ballon et le sulfate de sodium trois fois à l'hexane. Réunir les rinçures de la partie aval à l'extrait d'éthylène glycol. Réunir les rinçures du régrigérant et du porte-filtre avec l'extrait XAD.

Huiles usées (envoyées à l'incinération) : Voir la sous-section 5.3.1.

5.3 Purification des échantillons

La manipulation exige des colonnes à cette fin (figure 5).

Colonne contenant de la silice acido-basique : Avec de la laine de verre, obturer l'extrémité inférieure de la colonne et y verser les matières suivantes dans l'ordre indiqué : 1,5 g du mélange d'$AgNO_3$ et de silice (couche inférieure), 1 g de silice, 2 g de 33 % d'hydroxyde de sodium (N_aOH) et de silice 1 *M*, 1 g de silice, 4 g de 44 % d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de silice, 2 g de silice et, pour coiffer le tout, environ 1 g de sulfate de sodium. Après l'ajout de chacune de ces couches, tapoter la colonne pour en assurer la superposition régulière.

Rincer la colonne ainsi garnie avec 30 mL d'un mélange à 2 % de dichlorométhane dans de l'hexane (V/V). Sous chaque colonne, placer un ballon de distillation de 250 mL. Au moyen d'une pipette Pasteur, transvaser l'extrait brut concentré dans la colonne, puis trois fois 5 mL des rinçures au mélange à 2 % de dichlorométhane-hexane (V/V), toujours au moyen de la même pipette.

Lorsque la troisième rinçure effleure le haut de la couche supérieure de sulfate de sodium, faire passer dans la colonne encore 50 mL du mélange à 2 % de dichlorométhane-hexane (V/V).

Réduire l'effluent de la colonne à environ 2 mL dans un évaporateur rotatif à une température de 38 °C. Ajouter 50 mL d'hexane et répéter l'évaporation pour remplacer le solvant par de l'hexane.

Chromatographie sur colonne d'alumine basique : Avec de la laine de verre, obturer la pointe de la colonne d'alumine et verser dans cette dernière 2,5 g d'alumine basique fraîchement préparée (voir la section 5.1). Coiffer la colonne avec 0,5 cm de sulfate de sodium. Rincer la colonne avec 15 mL d'hexane. Dès que l'hexane aura effleuré le haut de la couche supérieure d'alumine, placer sous la colonne un ballon de distillation de 250 mL, marqué **fraction 1.** Au moyen d'une pipette Pasteur, transvaser l'extrait concentré de la colonne acido-basique dans celle d'alumine, puis, toujours avec la même pipette, trois fois 5 mL des rinçures à l'hexane de la fiole contenant l'échantillon. Ajouter encore 30 mL d'hexane (2 fois 15 mL) dans la colonne, après le passage des rinçures.

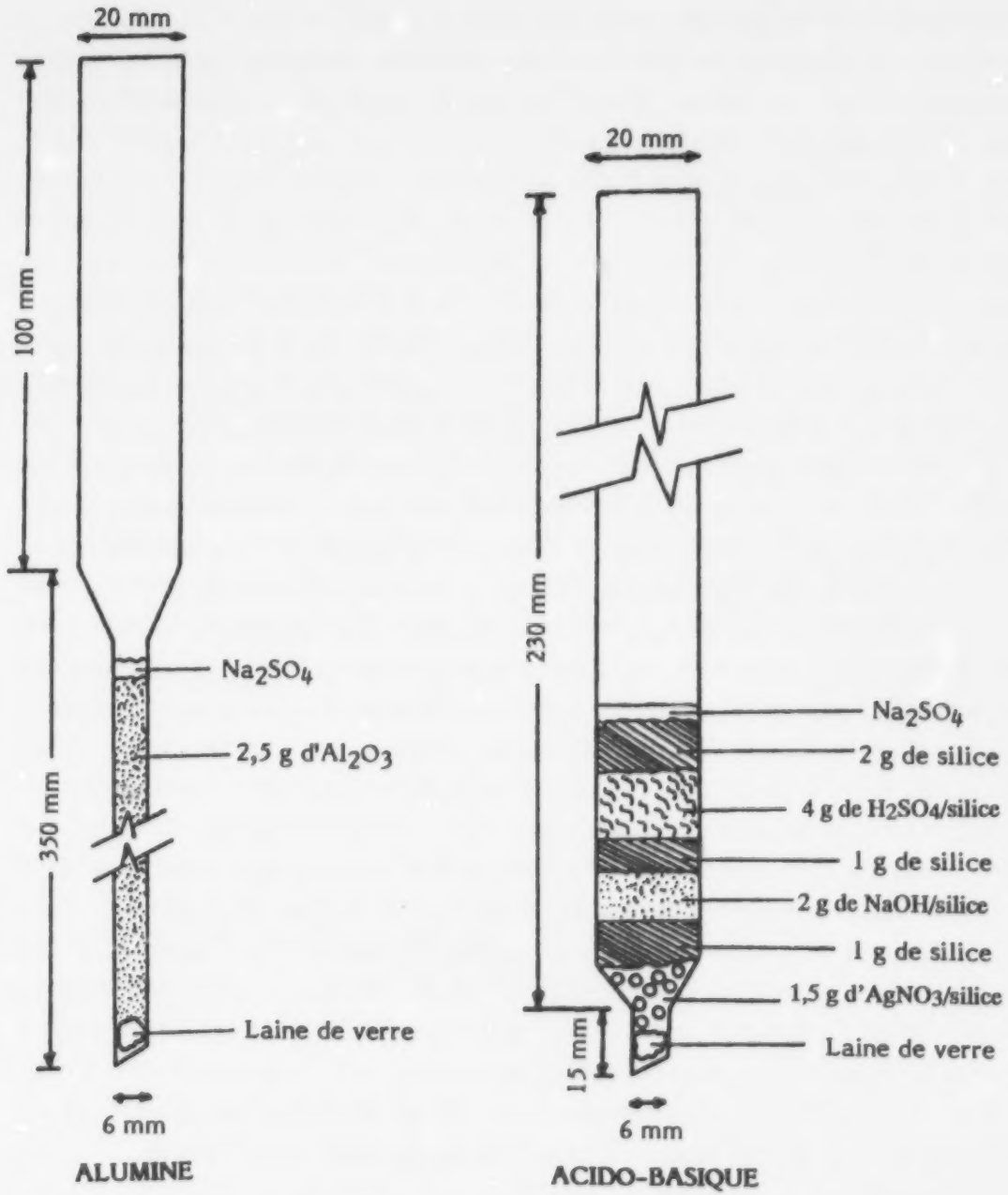


FIGURE 5 COLONNES DE PURIFICATION

Laisser descendre l'hexane dans la colonne jusqu'à ce que son niveau affleure le haut de la couche d'alumine. Verser dans la colonne 20 mL de la solution fraîche à 2 % de dichlorométhane dans de l'hexane (V/V). La fraction 1 contient les PCB. Dès que le niveau de solvant affleure le haut de la couche d'alumine, remplacer le ballon marqué **fraction 1** par un ballon de 250 mL, marqué **fraction 2.** Verser dans la colonne 30 mL d'un mélange à 50 % de dichlorométhane et d'hexane (V/V) et vidanger complètement la colonne. La fraction 2 contient les PCDD et les PCDF. Réduire la fraction 1 à environ 3 mL, et la fraction 2, à environ 1 mL dans un évaporateur rotatif à une température de 38 °C.

Au moyen d'une pipette Pasteur, transvaser la fraction 1 (PCB) dans un tube à centrifuger jaugé et évaporer sous courant d'azote préalablement purifié, à débit lent. Avec les mêmes pipettes que ci-dessus, terminer le transfert de l'échantillon du ballon au tube à centrifuger en rinçant chaque ballon trois fois avec 0,5 mL d'iso-octane.

Après réduction de la fraction 1 à juste au-dessous de 450 µL, ajouter 50 µL de solution de $^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényle titrant 4 ng/µL, puis ajouter au trait de jauge de 500 µL avec de l'iso-octane. Transvaser l'échantillon dans une bouteille en verre ambré de 1,5 µL, à bouchon fileté. Conserver à 4 °C jusqu'au moment de l'analyse.

La fraction de dioxine est transvasée au moyen d'une pipette Pasteur dans une fiole (reacti-vial), puis concentrée sous courant lent d'azote pur. Terminer le transfert de l'échantillon en utilisant la même pipette pour porter dans la fiole trois rinçures du ballon au moyen, chaque fois, de 0,5 mL d'hexane. Réduire à un petit volume connu (ordinairement 100 µL) et faire un dépistage des PCDD et des PCDF recherchés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse doté d'une colonne capillaire DB-5 et d'un détecteur à capture d'électrons. Si le chromatogramme est encombré d'interférences, il pourra être nécessaire de purifier davantage, p. ex., brasser l'extrait en présence de bases ou d'un acide forts; le purifier sur colonne de charbon; séparer les impuretés qui sont causes d'interférences par chromatographie en phase liquide à haute performance. Immédiatement avant l'analyse par CG/SM, amener l'échantillon à siccité sous courant lent d'azote pur. Lui ajouter, dans la fiole, un certain volume (ordinairement 100 µL) d'un étalon pour la mesure de la performance titrant 100 pg de $^{13}C_{12}$-T_4C-1,2,3,4 DD par microlitre de toluène. Laisser reposer la fiole bouchée une heure avant l'analyse.

5.3.1 **Huiles usées.** Leur purification, en vue de l'analyse des PCB, des PCDD et des PCDF, se fait dans les colonnes décrites à la section 5.3 ainsi que dans une colonne supplémentaire contenant de l'alumine pour la purification des PCDD et des PCDF.

PCDD et PCDF : Peser 1 g d'huile dans un ballon à fond rond de 250 mL et l'enrichir d'ajouts dosés de PCDD et de PCDF. Ajouter 5 mL d'hexane, puis purifier le tout au moyen des colonnes décrites à la section 5.3. On supprime plus facilement de la colonne d'alumine la matrice huileuse lorsqu'on emploie 40 mL d'hexane. Concentrer la fraction 2, remplacer son solvant par de l'hexane et lui donner un volume final de 3 à 5 mL. Faire traverser à l'extrait une colonne supplémentaire d'alumine fraîche, en répétant les élutions décrites ci-dessus. Jeter la fraction 1 et porter la fraction 2 dans une fiole reacti-vial.

PCB : Peser 0,100 g d'huile dans un ballon à fond rond de 250 mL et l'enrichir d'un ajout dosé de PCB. Ajouter de 3 à 5 mL d'hexane et faire traverser à l'échantillon une colonne acido-basique, puis concentrer selon le mode opératoire décrit à la section 5.3. Transvaser dans une colonne d'alumine fraîche, puis éluer avec 40 mL d'hexane, qu'on jette. Placer un ballon à fond rond de 250 mL sous la colonne d'alumine, dès que l'hexane atteint le niveau de la couche. Ajouter 20 mL d'un mélange à 5 % de dichlorométhane dans de l'hexane (V/V) pour éluer les PCB. Lorsque la colonne est vidangée, ajouter 3 mL d'iso-octane à l'extrait et réduire de 3 à 5 mL dans un évaporateur rotatif. Transvaser l'extrait dans un tube à centrifuger (jaugé de 2,0 mL) à l'aide de 3 rinçages de 0,5 mL d'iso-octane. Réduire juste sous 2,0 mL, sous courant lent d'azote. Ajouter une quantité connue de l'étalon ($^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényle), puis amener au trait de jauge avec de l'iso-octane. Transvaser dans une fiole en verre ambré de 3 mL, à couvercle revêtu de téflon. Conserver à 4 °C jusqu'à l'analyse.

6 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CG) COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE (SM)

Il est recommandé d'utiliser un CG/SM doté d'une colonne non polaire, accouplé à un spectromètre de masse à quadrupôle et à faible résolution. Ces éléments devraient être reliés à un système informatique spécialisé, programmé pour l'aquisition chronologique de certaines données spectrométriques concernant chaque inconnue recherchée.

6.1 Instruments et paramètres de l'analyse

Les instruments et les paramètres convenant à l'analyse des PCDD, des PCDF et des PCB sont donnés au tableau 3.

TABLEAU 3 PARAMÈTRES DE FONCTIONNEMENT DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE

	PCDD et PCDF	PCB
Chromatographe en phase gazeuse	Varian Vista 6000 ou l'équivalent	HP 5890 ou l'équivalent
Colonne	DB-5, 60 m sur 0,25 mm d.i., silice fondue, film de 0,25 µm ou l'équivalent	DB-5, 30 m sur 0,25 mm d.i., silice fondue, film de 0,25 µm ou l'équivalent
Injection	1 ou 2 µL, dans la colonne ou dispositif "split/splitless"	1 ou 2 µL, dans la colonne ou dispositif "split/splitless"
Gaz vecteur	Hélium, 28 cm/s	Hélium, 33 cm/s
Four	100 °C pendant 1 min, augmenter à 190 °C à raison de 30 °C/min, puis à 280 °C à raison de 4 °C/min, et maintenir 18 min	90 °C pendant 2 min, augmenter à 180 °C à raison de 10 °C/min, puis à 240 °C à raison de 3 °C/min, puis à 285 °C à raison de 10 °C/min, et maintenir 5 min
Spectromètre de masse	Finnigan 4500 ou l'équivalent	HP 5970A MSD ou l'équivalent
Mode d'ionisation	Collision d'électrons	Collision d'électrons
Temps de balayage	1 s ou moins	1 s ou moins
Temps de séjour	De 50 à 100 ms/ion	De 50 à 100 ms/ion

Pour l'analyse des PCB, une colonne capillaire de 30 m représente le compromis idéal entre la recherche d'un pouvoir maximal de résolution et celle de la rapidité de l'analyse des homologues. Pour l'analyse des dioxines, toutefois, il faut une colonne DB-5 de 60 m pour séparer adéquatement la tétrachloro-2,3,7,8 dibenzoparadioxine des isomères avoisinants et séparer les homologues (ainsi, la tétrachloro-1,2,8,9 dibenzoparadioxine et le pentachloro-1,3,4,6,8 dibenzofurane peuvent éluer de manière assez semblable).

Les spectromètres de masse fonctionnent en mode **collision d'électrons** et en mode **sélection d'ions.** Les masses des ions choisis pour l'analyse des PCDD et des PCDF figurent au tableau 4; celles de l'analyse des PCB, au tableau 5.

TABLEAU 4 MASSE DES IONS RETENUS POUR L'ANALYSE DES PCDD ET DES PCDF

Substance à doser	Ions permettant le dosage	Ions de confirmation	Interférence due à l'éther chlorodiphénylique
T_4CDD	322	320, 259	-
T_4CDF	306	304, 243	376*
$^{13}C_{12}$-T_4CDD	334	332	-
$^{13}C_{12}$-T_4CDF	318	316	-
P_5CDD	356	354, 293	-
P_5CDF	340	338, 277	410*
$^{13}C_{12}$-P_5CDD	368	370	-
H_6CDD	390	392, 327	-
H_6CDF	374	376, 311	446*
$^{13}C_{12}$-H_6CDD	402	404	-
H_7CDD	424	426, 361	-
H_7CDF	408	410, 345	478
$^{13}C_{12}$-H_7CDD	436	438	-
OCDD	460	458, 395	-
OCDF	444	442, 379	514*
$^{13}C_{12}$-OCDD	472	470	-

* Le signal de cet ion doit être absent.

TABLEAU 5 MASSE DES IONS RETENUS POUR L'ANALYSE DES PCB

Substance à doser	Nombre d'isomères	Ions permettant le dosage	Ions de confirmation
Trichlorobiphényle	24	256	258, 188, 326*
d_5-trichlorobiphényle		263	
Tétrachlorobiphényle	42	292	290, 222, 360*
$^{13}C_{12}$-tétrachlorobiphényle		304	
Pentachlorobiphényle	46	326	328, 256, 394*
$^{13}C_{12}$-pentachlorobiphényle		338	
Hexachlorobiphényle	42	360	362, 290, 430*
$^{13}C_{12}$-hexachlorobiphényle		372	
Heptachlorobiphényle	24	394	396, 324, 462*
$^{13}C_{12}$-heptachlorobiphényle		406	
Octachlorobiphényle	12	430	428, 358
$^{13}C_{12}$-octachlorobiphényle		442	
Nonachlorobiphényle	3	464	462, 394
Decachlorobiphényle	1	498	500, 428

* Le signal de cet ion doit être absent.

6.2 Créneaux pour l'analyse en mode sélection d'ions

Les substances à analyser peuvent être présentes seules ou en mélanges complexes. Le nombre maximal de PCB tri- à décachlorés, de PCDD tétra- à octachlorées et de PCDF tétra- à octachlorés s'élève à 194, 49 et à 87 respectivement.

L'analyse préliminaire de mélanges représentatifs renfermant les substances qui éluent le plus rapidement et le plus lentement dans chaque groupe d'isomères de position permet le réglage optimal des paramètres de chromatographie en phase gazeuse et le choix de périodes appropriées de rétention pour l'analyse chronologique de certains ions de PCDD, de PCDF et de PCB dans une colonne DB-5 de 60 ou de 30 m. La séquence de l'élution des PCDD et des PCDF dans une colonne DB-5, donnée au tableau 6, permet de définir cinq périodes de rétention qui ne se chevauchent nullement pour aucun des

de l'élution des PCDD et des PCDF dans une colonnes DB-5, donnée au tableau 6, permet de définir 5 périodes de rétention qui ne se chevauchent nullement pour aucun des 5 degrés de chloration (de tétra- à octa-). Dans le cas des PCB, le chevauchement concerne, avec la même colonne, trois degrés de chloration (p. ex. les tri- aux pentachlorés, les tétra- aux hexachlorés, etc.). Le phénomène est chiffré au tableau 7.

TABLEAU 6 ORDRE D'ÉLUTION DES CONSTITUANTS D'UN MÉLANGE DE PCDD ET DE PCDF SERVANT À DÉTERMINER LES INTERVALLES D'ÉLUTION DANS UNE COLONNE DB-5 DE 60 m DE LONGUEUR

Groupe d'isomères	Premier à éluer	Premier à éluer	Intervalle de rétention (mn)
T_4CDD	1,3,6,8	1,2,8,9	20,0 à 22,7
T_4CDF	1,3,6,8	1,2,8,9	19,1 à 22,7
P_5CDD	1,2,4,6,8	1,2,3,8,9	23,9 à 26,1
P_5CDF	1,3,4,6,8	1,2,3,8,9	22,8 à 26,3
H_6CDD	1,2,4,6,7,9	1,2,3,4,6,7	27,8 à 30,0
H_6CDF	1,2,3,4,6,8	1,2,3,4,8,9	27,2 à 30,5
H_7CDD	1,2,3,4,6,7,9	1,2,3,4,6,7,8	33,5 à 34,8
H_7CDF	1,2,3,4,6,7,8	1,2,3,4,7,8,9	33,0 à 35,7
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9	1,2,3,4,6,7,8,9	41,9
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9	1,2,3,4,6,7,8,9	42,3

7.3 Critères d'identification des substances recherchées

Les constituants sont reconnus comme des PCDD, des PCDF ou des PCB si les résultats de la CG/SM satisfont aux critères suivants:

a) Le pic donné par chacun des deux ions choisis des groupes moléculaires doit être au moins 3 fois plus haut que le bruit de fond: (c'est-à-dire que le rapport signal/bruit >3).

b) Le rapport isotopique du chlore des ions ne doit pas s'écarter de plus de 20 % du rapport obtenu pour le composé correspondant dans le mélange étalon.

c) La perte du groupement COCl, en ce qui concerne les PCDD et les PCDF, et de 2 Cl, en ce qui concerne les PCB, doit être confirmée lorsque la concentration est suffisamment élevée pour être décelée.

d) Il faut confirmer l'absence de signal pour les ions M + 2 Cl (ions moléculaires plus deux ions chlore) dans le cas des tétra- aux heptachlorobiphényles.

TABLEAU 7 ORDRE D'ÉLUTION DES CONSTITUANTS D'UN MÉLANGE DE PCB SERVANT À DÉTERMINER LES INTERVALLES D'ÉLUTION DANS UNE COLONNE DB-5 DE 30 m DE LONGUEUR

Groupe d'isomères	Numéro du premier à éluer	Numéro du dernier à éluer	Intervalle de rétention (min)
Trichlorés	19	37	12,6 à 16,9
Tétrachlorés	54	77	14,3 à 22,0
Pentachlorés	104	126	16,9 à 26,5
Hexachlorés	155	169	19,7 à 30,4
Heptachlorés	183	189	24,2 à 31,8
Octachlorés	202	209	28,7 à 33,0
Nonachlorés	208	206	32,2 à 34,0
Décachlorés	209	209	35,0

6.4 Étalonnage du chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse

Introduite dans la source d'ions du spectromètre de masse, la perfluorotributylamine (PFTBA) sert à étalonner l'étendue de mesurage de l'appareil. Périodiquement, par suite de perturbations graves (pannes d'électricité, réparation de la source), il faut régler les paramètres de la source pour que le spectre de la PFTBA corresponde à une sensibilité, à une forme des pics et à une résolution des masses optimales dans tout l'intervalle massique exploré.

L'intervalle de linéarité de l'étalonnage de chaque catégorie de composés doit être établi par spectrométrie de mélanges de référence de concentrations différentes (habituellement cinq ou six), préalablement à l'analyse des prises d'essai. La composition et la concentration recommandées des mélanges de référence sont données aux tableaux 8 et 9 (PCDD et PCDF) (PCB). Chaque mélange de référence de dioxines et de furanes pour étalonnage doit contenir : a) au moins un des composés chlorés aux positions 2,3,7,8 de chaque groupe d'isomères; b) les mêmes composés marqués, qui sont ajoutés aux échantillons à analyser en tant qu'étalons internes ou ajouts dosés; c) la $^{13}C_{12}$-tétrachloro-1,2,3,4 dibenzoparadioxine, qui est ajoutée à tous les extraits, immédiatement avant l'analyse, en tant qu'étalon permettant de mesurer la performance ou de mesurer le taux recouvré de substances à analyser. Quant au mélange de référence

TABLEAU 8 CONSTITUANTS DES MÉLANGES DE RÉFÉRENCE POUR LES PCDD ET LES PCDF

Constituant	Concentration (pg/µL)					
	MR 5	MR 25	MR 50	MR 100	MR 300	MR 500
T_4C-2,3,7,8 DD	5	25	50	100	300	500
T_4C-2,3,7,8 DF	5	25	50	100	300	500
P_5C-1,2,3,7,8 DD	10	50	100	200	600	1 000
P_5C-1,2,3,7,8 DF	10	50	100	200	600	1 000
P_5C-2,3,4,7,8 DF	10	50	100	200	600	1 000
H_6C-1,2,3,4,7,8 DD	10	50	100	200	600	1 000
H_6C-1,2,3,6,7,8 DD	10	50	100	200	600	1 000
H_6C-1,2,3,7,8,9 DD	10	50	100	200	600	1 000
H_6C-1,2,3,4,7,8 DF	10	50	100	200	600	1 000
H_6C-1,2,3,6,7,8 DF	10	50	100	200	600	1 000
H_6C-1,2,3,7,8,9 DF	10	50	100	200	600	1 000
H_6C-2,3,4,6,7,8 DF	10	50	100	200	600	1 000
H_7C-1,2,3,4,6,7,8 DD	10	50	100	200	600	1 000
H_7C-1,2,3,4,6,7,8 DF	10	50	100	200	600	1 000
H_7C-1,2,3,4,7,8,9 DF	10	50	100	200	600	1 000
OCDD	15	75	150	300	900	1 500
OCDF	15	75	150	300	900	1 500
$^{13}C_{12}$-T_4C-2,3,7,8 DD	100	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-T_4C-2,3,7,8 DF	100	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-P_5C-1,2,3,7,8 DD	100	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-H_6C-1,2,3,6,7,8 DD	200	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-H_7C-1,2,3,4,6,7,8 DD	200	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-OCDD	300	300	300	300	300	300
$^{13}C_{12}$-T_4C-1,2,3,4 DD	100	100	100	100	100	100

pour les PCB, il doit aussi renfermer au moins un isomère de chaque groupe d'isomères, des composés marqués et la substance étalon $^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényle. Les ajouts dosés n'ont pas besoin d'avoir la même concentration, mais la concentration de chaque substance étalon doit être la même dans tous les mélanges de référence. Préalablement à l'analyse, il faudrait aussi évaluer la précision des données obtenues par spectrométrie répétée des mélanges de référence. Périodiquement, l'étalon le plus dilué doit être analysé afin de confirmer que le CG/SM répond bien aux exigences, pour les concentrations proches de ses limites de détection.

6.5 Expression des résultats

Les concentrations des substances à analyser peuvent être déterminées selon la méthode de l'étalon interne ou celle de l'étalon externe.

TABLEAU 9 CONSTITUANTS DES MÉLANGES DE RÉFÉRENCE POUR LES PCB

Constituant	Congénère n°*	Concentration (pg/µL) MR 10	MR 50	MR 250	MR 1 000	MR 5 000
Trichloro-2,4,4' biphényle	28	10	50	250	1 000	5 000
Tétrachloro-2,2',5,5' biphényle	52	10	50	250	1 000	5 000
Pentachloro-2,3',4,4',5 biphényle	118	10	50	250	1 000	5 000
Hexachloro-2,2',4,4',5,5' biphényle	153	10	50	250	1 000	5 000
Heptachloro-2,2',3,4,4',5,5' biphényle	180	10	50	250	1 000	5 000
Octachloro-2,2',3,3',4,4',6,6' biphényle	197	10	50	250	1 000	5 000
Nonachloro-2,2',3,3',4,4',5,5',6 biphényle	206	10	50	250	1 000	5 000
Décachloro-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' biphényle	209	10	50	250	1 000	5 000
d_5-trichloro-3,4,5 biphényle	38	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',5,5' biphényle	80	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-pentachloro-2,2',4,5,5' biphényle	101	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-hexachloro-2,2',4,4',5,5' biphényle	153	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-heptachloro-2,2',3',4,5,5',6 biphényle	185	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-octachloro-2,2',3,3',5,5',6,6' biphényle	202	400	400	400	400	400
$^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényle	77	400	400	400	400	400

* Ballschmitter et Zell, Z. Fresenius, Anal. Chem., 302:20-31 (1980).

6.5.1 Méthode de l'étalon externe. Une fois que la linéarité du spectromètre de masse pour une gamme précise de concentration (l'écart type relatif pour les coefficients de réponse est inférieur à 20 %) a été établie, la détermination de la concentration d'une substance à analyser se fonde sur un étalonnage unique au moyen d'un étalon externe.

Chaque jour, avant l'analyse de tout échantillon, il faut procéder à un étalonnage pour vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble CG/SM, y compris celui de la colonne de chromatographie. Les résultats d'analyses faites durant la journée sont comparés à ceux de l'analyse de mélanges de référence effectuée la même date. Dans les mélanges de référence pour les PCDD et les PCDF, on trouve parfois plus d'un isomère de position : dans ce cas, le résultat final se déduira du coefficient moyen de réponse.

Les constituants recherchés dans la prise d'essai sont habituellement déterminés selon le signal donné par l'ion le plus abondant. Les masses des ions

permettant le dosage sont données aux tableaux 4 et 5. Les concentrations totales des isomères de position des PCDD, des PCDF et des PCB se calculent selon les équations suivantes :

Équation 1

$$KR(X) = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_i}{V_{MR} \sum_{i=1}^{n} C_i}$$

où

$KR(X)$: le coefficient de réponse pour l'ion permettant de doser le constituant X (p. ex. T_4CDF);

$\sum_{i=1}^{n} A_I$: l'aire totale des pics des n isomères de position du constituant X dans le mélange de référence (n=1 pour l'anayse d'isomères spécifiques);

V_{MR} : le volume injecté, en microlitres, du mélange de référence;

$\sum_{i=1}^{n} C_i$: la somme des concentrations, en picogrammes par microlitre, des n isomères de position du constituant X dans le mélange de référence (n=1 pour l'analyse d'isomères spécifiques).

Les substances marquées sont ajoutées en quantités connues à chaque échantillon avant l'extraction afin de mesurer le taux de perte des substances correspondantes à doser qui survient durant les manipulations (extraction, purification et concentration). Le tableau 1 donne la composition proposée des ajouts dosés. Le taux de recouvrement, ou pourcentage de substances marquées qui sont retrouvées dans les extraits, se calcule comme suit :

Équation 2

$$\%\ R(X) = \frac{A_E \cdot V_{MR} \cdot C_{MR} \cdot V_e \cdot 100}{AMR \cdot VE \cdot QE}$$

où

% R (X)	:	le taux de recouvrement de la substance X marquée;
A_E et A_{MR}	:	l'aire caractéristique des pics produits par le constituant X dans l'échantillon à analyser et dans le mélange de référence, respectivement;
V_E et V_{MR}	:	le volume injecté d'échantillon et du mélange de référence, respectivement, en microlitres;
C_{MR}	:	la concentration du constituant X dans le mélange de référence, en picogrammes par microlitre;
V_e	:	le volume de l'extrait final, en microlitres;
Q_E	:	la quantité de constituant X ajoutée à l'échantillon, en picogrammes.

À l'aide du coefficient de réponse (aire/picogrammes) calculé grâce à l'équation **1** et du taux de recouvrement calculé grâce à l'équation **2,** on peut calculer la concentration corrigée des substances dosées qui ont été retrouvées.

Équation 3

$$C(X) = \frac{\sum_{i=1}^{m} A_i \cdot V_e \cdot 100}{KR(X) \cdot V_E \cdot \%\,R(X) \cdot W}$$

où

C (X)	:	la concentration corrigée du constituant X qui a été retrouvé, en picogrammes par taille d'unité d'échantillon;
$\sum_{i=1}^{m} A_i$	:	l'aire totale des pics des m isomères de position du constituant X dans l'échantillon (m=1 pour l'analyse d'isomères spécifiques):
V_e	:	le volume de l'extrait final, en microlitres;
V_E	:	le volume injecté de l'échantillon, en microlitres;
W	:	la taille de l'échantillon.

Les analyses des prises d'essai (échantillons) et des mélanges de référence (solutions étalons) doivent être faites dans les mêmes conditions et, dans la mesure du possible, par la même personne pour obtenir une grande fidélité des résultats. Une quantité fixe de $^{13}C_{12}$-T_4C-1,2,3,4 DD ou de $^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényle ajoutée à l'extrait immédiatement avant l'analyse par CG/SM sert d'étalon de performance pour mesurer la variabilité des mesures instrumentales et du volume des injections. Le résultat donné par l'analyse de cet étalon ne sert en aucun cas à corriger les résultats obtenus pour les prises d'essai. Toutefois, comme condition de l'acceptation des résultats de l'analyse d'une seule prise d'essai, l'étalon de performance doit y être retrouvé en une concentration qui ne s'éloigne pas de plus de 20 % de la concentration trouvée pour ce composé dans le mélange de référence.

6.5.2 Méthode de l'étalon interne. Cette méthode (appelée aussi méthode de normalisation interne) peut remplacer celle de l'étalon externe décrite à la section 6.5.1. Ces deux méthodes s'équivalent parce qu'elles sont fondées toutes deux sur la linéarité des mesures de spectrométrie de masse dans les intervalles séparant les points multiples d'étalonnage. La méthode de l'étalon interne répond mieux à l'expression automatisée des résultats des analyses des prises d'essai.

Dans ce cas, les coefficients de réponse obtenus par le dosage des inconnues non marquées sont corrélés aux coefficients de réponse obtenus par le dosage des ajouts dosés marqués (internes) qui leur correspondent. Ces coefficients de réponse relatifs (KR_r) restent constants pour tout l'intervalle de linéarité du spectromètre de masse. Grâce à eux, on peut, à l'aide aussi des résultats donnés par l'étalon interne lors de l'analyse de l'échantillon, calculer directement les concentrations de PCDD et de PCDF, sans avoir, au préalable, à calculer le pourcentage d'étalon interne recouvré. Ce taux doit néanmoins être calculé séparément et communiqué, car il donne une indication de la qualité des résultats publiés.

Les résultats des étalonnages qui servent à établir les coefficients de réponse relatifs doivent être d'une qualité suffisante et définissable. Il est recommandé de calculer ces coefficients à partir des résultats d'une triple analyse des cinq ou six mélanges de référence dont il est question aux tableaux 8 et 9. L'écart type relatif (E_r) de chacun des trois coefficients de réponse relatifs (KR_r) ainsi calculés avec un seul étalon doit se situer dans la gamme de $\pm$ 10 %. Si l'écart type relatif satisfait à ce critère de précision, les coefficients moyens pour tout l'intervalle des concentrations des mélanges de référence peuvent être calculés à partir des moyennes de chaque point

d'étalonnage. L'écart type relatif des coefficients relatifs moyens établis pour les cinq ou six points doit être inférieur à $\pm$ 20 %. Cette dernière valeur correspond effectivement à un critère de linéarité. Les coefficients de réponse relatifs pour l'étalon interne (KR_{MRI}) et l'étalon de recouvrement (KR_{MRR}) se calculent grâce aux équations 4 et 5 respectivement.

Équation 4

$$KR_{MRI} = \frac{A_{MR} \cdot C_{MRI}}{A_{MRI} \cdot C_{MR}}$$

Équation 5

$$KR_{MRR} = \frac{A_{MRI} \cdot C_{MRC}}{A_{MRC} \cdot C_{MRI}}$$

où

KR_{MRI}	:	coefficient de réponse relatif (étalon non marqué à étalon interne);
KR_{MRR}	:	coefficient de réponse relatif (étalon interne à taux recouvré de substance);
A_{MR}	:	l'aire du pic produit par l'ion qui, dans l'étalon non marqué, permet de doser la substance;
C_{MR}	:	le titre de l'étalon non marqué;
A_{MRI}	:	l'aire du pic produit par l'ion qui, dans l'étalon interne approprié, permet de doser la substance;
C_{MRI}	:	le titre de l'étalon interne approprié;
A_{MRC}	:	l'aire du pic de l'étalon de $^{13}C_{12}$-T_4C-1,2,3,4 DD ou de $^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényle qui permet de calculer le taux recouvré de substance;
C_{MRC}	:	le titre de l'étalon de $^{13}C_{12}$-T_4C-1,2,3,4 DD ou de $^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényle qui permet de calculer le taux recouvré de substance.

Au moyen des coefficients de réponse relatifs dont il a été question plus haut, on peut calculer, à l'aide des équations qui suivent, les teneurs en PCDD et en PCDF des écantillons et le taux de recouvrement de l'étalon interne.

Équation 6

$$C(X) = \frac{\sum_{k=1}^{n} A_k \cdot Q_{MRI}}{A_{MRI} \cdot KR_{MRI} \cdot W}$$

Équation 7

$$\% R(X) = \frac{A_{MRI} \cdot Q_{MRC} \cdot 100}{A_{MRC} \cdot Q_{MRI} \cdot KR_{MRR}}$$

où

$C(X)$: la concentration de l'inconnue X, corrigée en fonction du taux de recouvrement, en picogrammes par taille d'unité d'échantillon;

$\sum_{k=1}^{n} A_k$: la somme des aires des pics produits par les ions des n isomères de position du constituant X (n=1 pour l'analyse d'isomères spécifiques);

A_{MRI} : l'aire du pic produit par l'ion du constituant X de l'étalon interne dans l'extrait;

Q_{MRI} : la quantité, en picogrammes, de l'étalon interne de X ajouté à l'échantillon;

$\% R(X)$: le taux de recouvrement de l'étalon interne marqué de X;

A_{MRC} : l'aire du pic de l'étalon qui permet de doser la $^{13}C_{12}$-T_4C-1,2,3,4 DD ou les $^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényles dans l'extrait;

Q_{MRC} : la quantité, en picogrammes, de $^{13}C_{12}$-T_4C-1,2,3,4 DD ou de $^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényle ajoutée à l'échantillon;

W : la taille de l'échantillon.

6.6 Analyse d'isomères spécifiques de PCDD et de PCDF

Avec l'hélium comme gaz vecteur réglé au débit approprié et avec un programme de chauffage du four bien réglé, la colonne DB-5 de 60 m de longueur permet de séparer adéquatement la T_4C-2,3,7,8 DD des isomères chlorés aux positions 1,2,3,7; 1,2,3,8 et 1,2,3,9. En outre, elle permet de séparer facilement à la ligne de base les deux isomères heptachlorés aux positions 1,2,3,4,6,7,8 ainsi que 1,2,3,4,6,7,9 et les quatre isomères heptachlorés des dibenzofuranes chlorés aux positions 1,2,3,4,6,7,8; 1,2,3,4,6,7,9; 1,2,3,4,6,8,9 ainsi que 1,2,3,4,7,8,9. Elle ne sépare pas, toutefois, le T_4C-2,3,7,8 DF de certains autres isomères (c'est-à-dire 1,2,4,9; 2,3,4,8 et 2,3,4,6). Afin de bien doser cet isomère, il est recommandé d'utiliser une colonne DB-225, de 30 m de longueur, capable de le séparer des isomères voisins clorés aux positions 2,3,4,7 ainsi que 1,2,3,9.

À noter qu'il est difficile d'identifier de façon unique dans une colonne DB-5 la plupart des congénères aux positions 2,3,7,8. De plus, les étalons (isomères) nécessaires à la vérification de la séparation par chromatographie, dans une colonne DB-5 ou toute autre colonne, de chaque congénère aux positions 2,3,7,8 de ceux qui leur ressemblent le plus pour les PCDD et les PCDF penta- et hexachlorés ne sont pas encore commercialisés. Par conséquent, les résultats obtenus pour les PCDD et les PCDF penta-et hexachlorés à analyser représentent une concentration maximale, et il faut indiquer clairement la possibilité que d'autres isomères éluent en même temps.

Il faut analyser chaque jour un mélange de référence qui contient les substances inconnues à doser ainsi que les isomères qui leur ressemblent le plus afin de vérifier la performance des colonnes. Dans les cas où la ligne de base entre deux pics (celui de l'isomère recherché et son sosie) est impossible à voir, il faut que la vallée entre les pics ait une hauteur inférieure à 25 % de celle du pic de l'isomère recherché. Dans les cas où ce critère n'est pas respecté, il faut le signaler en regard des résultats.

6.7 Seuil de détection

Pour le dosage des PCDD, des PCDF et des PCB, le seuil de détection se définit comme la concentration minimale d'une substance qui produira un pic bien défini correspondant au rapport isotopique de chlore acceptable et dont le rapport signal/brut ne sera pas inférieur à 3:1. Les variables comme la matrice de l'échantillon, la grosseur de ce dernier, le volume de l'extrait final, le volume d'injection, le taux de recouvrement de l'étalon, la performance de la colonne de chromatographie, les paramètres de cette

dernière, le bruit électronique ainsi que la sensibilité de l'appareil peuvent tous influer directement sur le seuil de détection de la méthode.

Le seuil de détection doit être corrigé, en fonction du taux de recouvrement des ajouts dosés, et peut se calculer comme suit :

1) Méthode de l'étalon externe :

$$SD = \frac{(3) \bullet (\text{bruit}) \bullet (\text{unité de hauteur (ou d'aire)}) \bullet (\text{CR substance non marquée}) \bullet (\text{volume de l'extrait}) \bullet (100)}{(\text{Volume d'injection}) \bullet (\% \text{ de l'ajout recouvré}) \bullet (\text{taille de l'échantillon})}$$

ou

2) Méthode de l'étalon interne :

$$SD = \frac{(3) \bullet (\text{bruit}) \bullet (\text{unité de hauteur (ou d'aire)}) \bullet (\text{étalon interne en pg ajouté})}{(\text{Aire du pic produit par l'étalon interne}) \bullet (KR_r) \bullet (\text{taille de l'échantillon})}$$

où

- l'unité de hauteur (ou d'aire) est déterminée au moyen du pic étalon produit par l'ion, contenu dans les données d'échantillonnage;
- le bruit est la somme moyenne estimative du bruit de fond électronique et chimique (matriciel);
- KR_r est le coefficient de réponse relatif (étalon non marqué à étalon interne).

Lorsqu'il y a lieu, le bruit pour chaque groupe d'isomères doit être déterminé à partir des chromatogrammes réels de l'échantillon. Cependant, lorsqu'un canal d'ionisation de quantification renferme un large pic qui empêche l'observation du bruit, le bruit provenant du même canal dans le "blanc" analysé le même jour peut être utilisé à titre de valeur par défaut.

7 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Le procès-verbal de l'analyse de chaque échantillon doit contenir les indications suivantes :

- tous les renseignements nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- la taille de l'échantillon;
- l'appareil de chromatographie;
- l'appareil de spectrométrie de masse;
- la concentration (ng/g ou ng/échantillon) des constituants à analyser;
- le seuil de détection (SD);
- le nombre de pics des isomères de position pour chaque constituant;
- la quantité injectée et la quantité récupérée de substances marquées.

Des exemples de procès-verbaux sont présentés aux tableaux 10 et 11.

Il faut également indiquer dans le procès-verbal :

- les résultats obtenus avec les "blancs";
- les résultats de l'analyse des rinçures de contrôles;
- le mélange de référence utilisé pour établir les intervalles des temps de réponse;
- l'indicateur de la performance de la colonne;
- la linéarité de l'appareil à l'égard des mélanges de référence;
- le mélange de référence qui a servi à établir le seuil de détection;
- les résultats de la vérification quotidienne des coefficients de réponse relatifs;
- le rapport isotopique du chlore des ions.

Conserver pour vérification les données brutes de CG/SM, y compris les concentrations des isomères de position et les pics des isomères recherchés clairement soulignés, la liste des aires et des périodes de rétention des isomères recherchés, le temps de préparation de l'échantillon et de l'analyse SM.

TABLEAU 10 EXEMPLE DE RAPPORT PCDD/PCDF

Projet : _____ Laboratoire : _____
Date du procès-verbal : _____ CG/SM : _____
Identification de l'échantillon : _____ Type et taille de l'échantillon : _____

Constituant à doser	pg/unité	Seuil de détection	Homologue	pg/unité	Seuil de détection	Nombre de pics
TC-2,3,7,8 DD			TCDD			
P_5C-1,2,3,7,8 DD*			P_5CDD			
H_6C-1,2,3,4,7,8 DD*			H_6CDD			
H_6C-1,2,3,6,7,8 DD*			H_7CDD			
H_6C-1,2,3,7,8,9 DD*			OCDD			
H_7C-1,2,3,4,6,7,8 DD						
OCDD			PCDD totaux	_____		
T_4C-2,3,7,8 DF*			TCDF			
P_5C-1,2,3,7,8 DF*			P_5CDF			
P_5C-2,3,4,7,8 DF*			H_6CDF			
H_6C-1,2,3,4,7,8 DF*			H_7CDF			
H_6C-1,2,3,6,7,8 DF*			OCDF			
H_6C-2,3,4,6,7,8 DF*						
H_6C-1,2,3,7,8,9 DF*						
H_7C-1,2,3,4,6,7,8 DF						
H_7C-1,2,3,4,7,8,9 DF						
OCDF			PCDF totaux	_____		

Étalon	Quantité ajoutée (pg)	Quantité récupérée (%)
$^{13}C_{12}$-TCDF		
$^{13}C_{12}$-TCDD		
$^{13}C_{12}$-P_5CDD		
$^{13}C_{12}$-H_6CDD		
$^{13}C_{12}$-H_7CDD		
$^{13}C_{12}$-OCDD		

Note : (1) Les résultats sont corrigés en fonction de la quantité d'étalon récupérée.
(2) SD = seuil de détection (ng/unité/pic de constituant);
NP = nombre de pics de la substance.
(3) * Les valeurs obtenues sont des concentrations maximales. Cet isomère pourrait éluer en même temps que d'autres isomères.
(4) ND = non décelé; NDRI = non décelé en raison d'un rapport incorrect.

TABLEAU 11 EXEMPLE DE RAPPORT PCB

Projet : _____ Laboratoire : _____
Date du procès-verbal : _____ CG/SM : _____
Identification de l'échantillon : _____ Type et taille de l'échantillon : _____

Constituant à doser	ng/unité	Seuil de détection	Nombre de pics
Trichlorobiphényle			
Tétrachlorobiphényle			
Pentachlorobiphényle			
Hexachlorobiphényle			
Heptachlorobiphényle			
Octachlorobiphényle			
Nonachlorobiphényle			
Décachlorobiphényle			
	_____		
PCB totaux	_____		

Étalon	Quantité ajoutée (ng)	Quantité récupérée (%)
d_5-Trichlorobiphényle		
$^{13}C_{12}$-Tétrachlorobiphényle		
$^{13}C_{12}$-Pentachlorobiphényle		
$^{13}C_{12}$-Hexachlorobiphényle		
$^{13}C_{12}$-Heptachlorobiphényle		
$^{13}C_{12}$-Octachlorobiphényle		

Note : (1) Les résultats sont corrigés en fonction de la quantité d'étalon récupérée.
(2) SD = seuil de détection (ng/unité/pic de la substance);
NP = nombre de pics de la substance.
(3) ND = non décelé.

8 ASSURANCE DE LA QUALITÉ

Pour garantir la qualité et la validité des résultats des analyses des PCDD, des PCDF et des PCB, un programme d'assurance de la qualité comprenant les principaux éléments suivants est nécessaire :

a) Préalablement aux manipulations des échantillons, toute la verrerie déjà lavée (soxhlet, évaporateurs, colonnes, fioles et flacons) doit être rincée au dichlorométhane et à l'hexane. Réunir les rinçures et les traiter de la même façon que les échantillons. Si une substance inconnue est décelée dans les rinçures de contrôle, relaver la verrerie avec les solvants appropriés et obtenir d'autres rinçures qui permettront de déterminer la pureté de la verrerie.

b) Il faut prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter que les échantillons soient contaminés pendant les manipulations en laboratoire. Un "blanc", constitué de milieux d'échantillonnage non contaminés auquel ont été ajoutées des quantités connues des substances à doser, doit accompagner chaque lot de 10 à 12 échantillons et subir les mêmes manipulations.

c) Préalablement à l'extraction au soxhlet, chaque échantillon doit être enrichi d'un mélange d'étalons marqués de façon isotopique qui serviront à mesurer la perte de constituants à doser durant les manipulations. Si le taux recouvré se trouve à l'extérieur de l'intervalle souhaitable de 40 à 130 %, il faudra analyser de nouveau l'échantillon.

d) Immédiatement avant l'analyse par CG/SM, il faut ajouter à chaque prise d'essai une quantité connue et constante d'un constituant marqué (p. ex. $^{13}C_{12}$-T_4C-1,2,3,4 DD ou $^{13}C_{12}$-tétrachloro-3,3',4,4' biphényle) comme indicateur de la performance de l'opération ou de l'appareil (méthode de l'étalon externe) ou pour le calcul du taux recouvré d'étalon interne (méthode de normalisation interne).

e) Périodiquement, un échantillon témoin, constitué d'un "blanc", de l'échantillon qu'on a enrichi avec des mélanges de référence des constituants recherchés, marqués et non marqués, doit être traité et analysé en même temps que les prises d'essai ordinaires. La fiabilité générale de la méthode pour l'analyse de chaque constituant est montrée par les taux recouvrés.

f) Il faut disposer de mélanges, servant à déterminer les intervalles d'élution, qui renferment les constituants qui éluent le plus vite et le plus lentement,

respectivement, à l'intérieur d'un groupe d'isomères de PCDD, de PCDF et de PCB, afin de définir correctement les intervalles des temps de réponse pour certains ions de chaque isomère.

g) Préalablement à l'analyse des échantillons, et périodiquement par la suite, il faut élaborer des courbes d'étalonnage pour vérifier la linéarité de l'appareil à l'égard de tous les isomères dans l'intervalle de concentrations de 5 à 1 500 pg/µL, dans le cas des PCDD et des PCDF, et de 10 à 5 000 pg/µL, dans celui des PCB.

h) Quelle que soit la méthode d'expression des résultats du dosage d'un échantillon, il faut toujours analyser, le même jour que les échantillons, un mélange de référence pour pouvoir disposer d'une base de comparaison.

i) Avec la méthode de l'étalon interne, le coefficient de réponse relatif ne doit pas s'écarter de plus de 20 % des valeurs déterminées à l'origine. Pour la méthode de l'étalon externe, la réponse de l'étalon de performance dans l'échantillon ne doit pas s'écarter de $\pm$ 20 % de la valeur de réponse dans le mélange de référence.

j) Pour vérifier la justesse des analyses, il faut analyser périodiquement, comme si c'était un échantillon, l'étalon NBS 1614 (T_4C-2,3,7,8 DD en solution). Ce volet du programme d'assurance de la qualité sera amélioré par le recours à d'autres étalons, à mesure qu'ils seront disponibles.

k) Pour l'analyse d'isomères précis, il faut confirmer chaque jour, par l'analyse du mélange de référence pour étalonnage de la colonne, la séparation chromatographique des substances à doser et des isomères qui leur ressemblent.

l) Les résultats publiés doivent être étayés par des données sur les limites de détection, le taux d'étalons de performance et d'ajouts dosés recouvrés, le nombre de pics d'isomères qui contribuent aux résultats communiqués sur la concentration des isomères de position. Les données brutes de CG/SM, y compris les données d'étalonnage, doivent être conservées sur bande ou disque, dans l'éventualité d'une consultation ultérieure.

RÉFÉRENCE

1. Environnement Canada. "Méthodes de référence en vue d'essais aux sources : Dosage des composés organiques semi-volatils dans les émissions de sources fixes", Rapport EPS 1/RM/2, juin 1989.